



IPW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80192

Yutaka ADEGAWA

Appln. No.: 10/792,306

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 4661

Examiner: Not yet assigned

Filed: March 4, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION


**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-057343

Date: July 1, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月    4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 7 3 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 7 3 4 3 ]

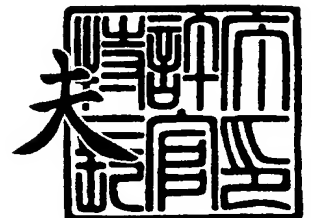
出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    3 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043719

【提出日】 平成15年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 阿出川 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

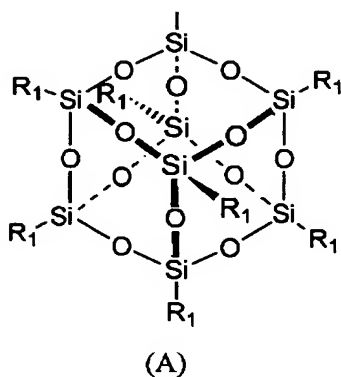
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物  
を含有するポジ型レジスト組成物に於いて、

(A) 成分の樹脂が、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰返し単位、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエステル系繰返し単位及び下記一般式 (A) で表される基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰返し単位から選ばれる少なくとも 1 種類の繰返し単位を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】

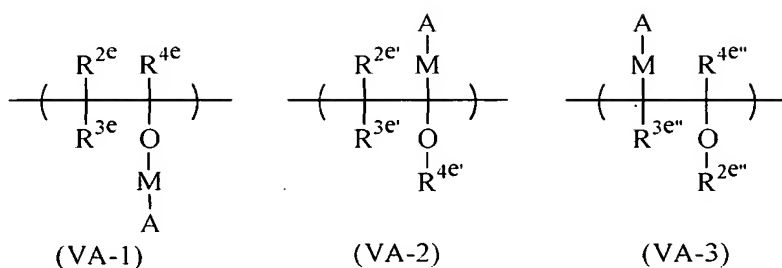


一般式 (A) 中、

$R_1$  は、置換基を有していてもよい、直鎖状、分岐状若しくは環状アルキル基を表す。複数の  $R_1$  は、同一であっても異なってもよい。

【請求項 2】 一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰返し単位が、下記一般式 (VA-1)、(VA-2) 又は (VA-3) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



一般式 (VA-1) ~ (VA-3) 中、

$R^{2e}$ 、 $R^{3e}$ 、 $R^{2e'}$ 、 $R^{3e'}$  及び  $R^{3e''}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わす。

$R^{4e'}$  及び  $R^{2e''}$  は、アルキル基を表わす。

R<sup>4e</sup>及びR<sup>4e'</sup>は、水素原子又はアルキル基を表わす。

Mは、2 価の連結基を表わす。

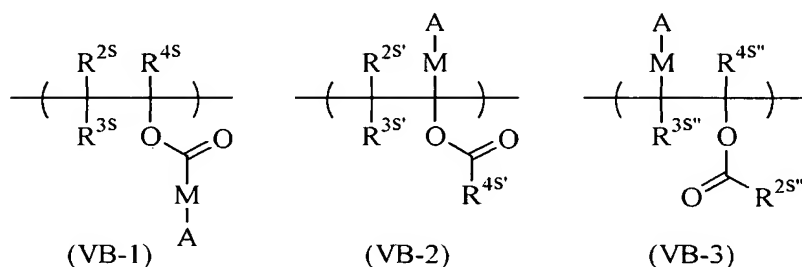
Aは、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

$R^{2e}$ と $R^{3e}$ 、 $R^{2e'}$ と $R^{3e'}$ は、同時にアルコキシ基とはならない。

Mの一部とR<sup>3e</sup>、R<sup>2e</sup>とR<sup>4e</sup>、Mの一部とR<sup>2e'</sup>、R<sup>3e'</sup>とR<sup>4e'</sup>、Mの一部とR<sup>4e''</sup>、R<sup>3e''</sup>とR<sup>2e''</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項3】 一般式（A）で表される基を有するビニルエステル系繰り返し単位が、下記一般式（VB-1）、（VB-2）又は（VB-3）で表わされることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化3】



一般式 (VB-1) ~ (VB-3) 中、

$R^{2s}$ ,  $R^{3s}$ ,  $R^{4s}$ ,  $R^{2s'}$ ,  $R^{3s'}$ ,  $R^{3s''}$  及び  $R^{4s''}$  は、各々独立に、水素原

子又はアルキル基を表わす。

$R^{4s'}$  及び  $R^{2s''}$  は、アルキル基を表わす。

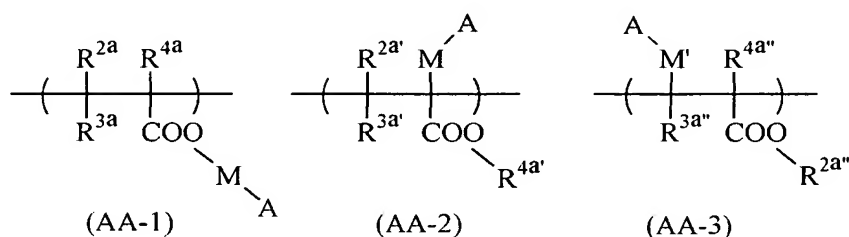
M は、2 価の連結基を表わす。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

M の一部と  $R^{3s}$ 、 $R^{2s}$  と  $R^{4s}$ 、M の一部と  $R^{2s'}$ 、 $R^{3s'}$  と  $R^{4s'}$ 、M の一部と  $R^{4s''}$ 、 $R^{3s''}$  と  $R^{2s''}$  とが互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 4】 一般式 (A) で表される基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰返し単位が、下記一般式 (AA-1)、(AA-2) 又は (AA-3) で表わされることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



一般式 (AA-1) ~ (AA-3) 中、

$R^{2a}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{4a}$  及び  $R^{2a''}$  は、各々独立に、アルキル基を表わす。

$R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{3a'}$ 、 $R^{3a''}$  及び  $R^{4a''}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

M' は、2 価の連結基であり、主鎖に結合する原子は炭素原子又は珪素原子である。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

M の一部と  $R^{3a}$ 、 $R^{2a}$  と  $R^{4a}$ 、M の一部と  $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$  と  $R^{4a'}$ 、M' の一部と  $R^{4a''}$ 、 $R^{3a''}$  と  $R^{2a''}$  が互いに結合して環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン

放射線等の輻射線による露光用のポジ型レジスト組成物に関する。

#### 【0002】

本発明のポジ型レジスト組成物は、次のような工程で用いることができる。例えば、半導体ウエハー、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上に又はそれらの上に反射防止層や有機膜を設置した上にスピン塗布法又はローラー塗布法で  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を活性光線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野には IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程等がある。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

L S I の高集積化にともない従来の単層レジストでは解像限界が明らかになり、レジストを単層ではなく多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第 1 層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第 2 層に薄膜のレジスト材料層を形成したのち、第 2 のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第 1 の有機高分子を酸素プラズマエッチング ( $\text{O}_2\text{RIE}$ ) で異方エッチングすることにより矩形形状性の高いパターンを得ようとするものである (リン、ソリッドステートテクノロジー第 24 巻第 73 ページ (1981) 参照)。

#### 【0004】

この 2 層レジスト法は、第 2 レジスト層を薄層化できるという利点により、高解像力、高アスペクト比、さらに広い焦点深度を付与することが可能である。この場合、第 2 レジスト層は  $\text{O}_2$ -RIE 耐性が高くなければならないので、通常シリコン含有ポリマーが用いられている。特に分子設計の自由度が広がることや原材料の入手、合成の容易さ等から側鎖にシリコン原子を有する酸分解性基含有ビニルポリマーを用いる試みが多くなされている。例えば、特許文献 1 (特公



平7-99435号公報)、特許文献2(欧州特許第5856071号明細書)、特許文献3(WO02/73308A1号明細書)、特許文献4(特開2001-305737号公報)、特許文献5(特開2002-256033号公報)等が挙げられる。

#### 【0005】

しかし、こうした2層レジスト法の試みでもたとえばArFを露光光源とした0.14 $\mu$ m以下の限界解像力付近の微細なパターン形成用に適用しようとする、高解像力、CDのマスキリニアリティー良好、スカムフリー、膜べりが少ない、SEMシュリンクが少ない等の諸性能を満足するものではなかった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特公平7-99435号公報

##### 【特許文献2】

欧州特許第5856071号明細書

##### 【特許文献3】

WO02/73308A1号明細書

##### 【特許文献4】

特開2001-305737号公報

##### 【特許文献5】

特開2002-256033号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、ArFやKrFを光源とする遠紫外線領域の露光に対応し得、高解像力、CDのマスキリニアリティー良好、スカムフリー、膜べりが少ない、SEMシュリンクが少ない等の諸性能が改良されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

## 【0009】

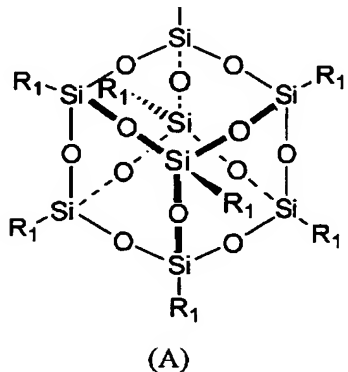
(1) (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物に於いて、

(A) 成分の樹脂が、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰返し単位、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエステル系繰返し単位及び下記一般式 (A) で表される基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰返し単位から選ばれる少なくとも 1 種類の繰返し単位を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【0010】

## 【化 5】



## 【0011】

一般式 (A) 中、

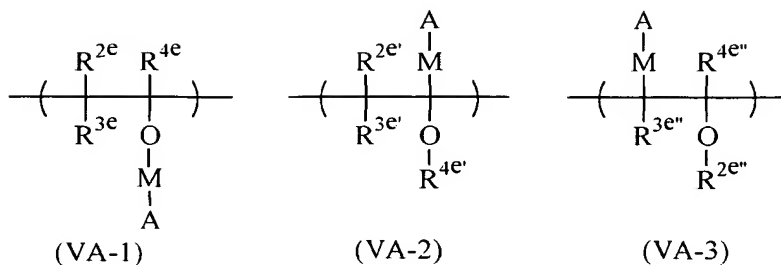
$R_1$  は、置換基を有していてもよい、直鎖状、分岐状若しくは環状アルキル基を表す。複数の  $R_1$  は、同一であっても異なってもよい。

## 【0012】

(2) 一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰返し単位が、下記一般式 (VA-1)、(VA-2) 又は (VA-3) で表されることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0013】

## 【化 6】



## 【0014】

一般式 (VA-1) ~ (VA-3) 中、

$\text{R}^{2e}$ 、 $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  及び  $\text{R}^{3e''}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わす。

$\text{R}^{4e'}$  及び  $\text{R}^{2e''}$  は、アルキル基を表わす。

$\text{R}^{4e}$  及び  $\text{R}^{4e''}$  は、水素原子又はアルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

$\text{R}^{2e}$  と  $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$  と  $\text{R}^{3e'}$  は、同時にアルコキシ基とはならない。

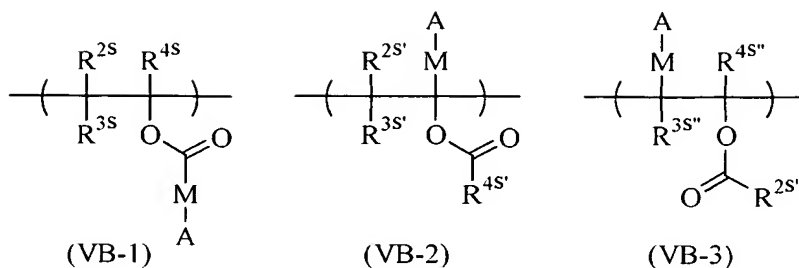
M の一部と  $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e}$  と  $\text{R}^{4e}$ 、M の一部と  $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  と  $\text{R}^{4e'}$ 、M の一部と  $\text{R}^{4e''}$ 、 $\text{R}^{3e''}$  と  $\text{R}^{2e''}$  が互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0015】

(3) 一般式 (A) で表される基を有するビニルエステル系繰り返し単位が、下記一般式 (VB-1)、(VB-2) 又は (VB-3) で表わされることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0016】

【化 7】



【 0 0 1 7 】

一般式 (VB-1) ~ (VB-3) 中、

$R^{2s}$ 、 $R^{3s}$ 、 $R^{4s}$ 、 $R^{2s'}$ 、 $R^{3s'}$ 、 $R^{3s''}$  及び  $R^{4s''}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表わす。

R<sup>4s'</sup> 及び R<sup>2s''</sup> は、アルキル基を表わす。

Mは、2 価の連結基を表わす。

Aは、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

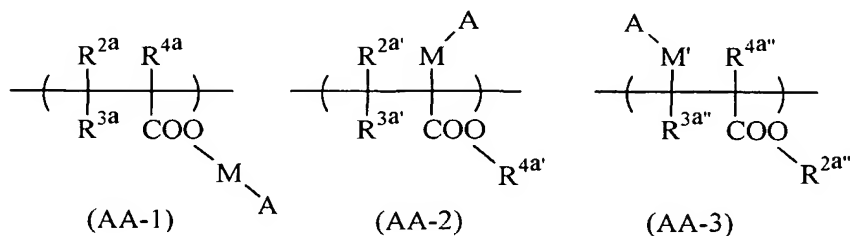
Mの一部とR<sup>3s</sup>、R<sup>2s</sup>とR<sup>4s</sup>、Mの一部とR<sup>2s'</sup>、R<sup>3s'</sup>とR<sup>4s'</sup>、Mの一部とR<sup>4s''</sup>、R<sup>3s''</sup>とR<sup>2s''</sup>とが互いに結合して環を形成してもよい。

**【 0 0 1 8 】**

(4) 一般式(A)で表される基を有する $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰り返し単位が、下記一般式(AA-1)、(AA-2)又は(AA-3)で表わされることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

【化8】



**【 0 0 2 0 】**

一般式 (AA-1) ~ (AA-3) 中、

R<sup>2a</sup>、R<sup>2a'</sup>、R<sup>4a'</sup> 及び R<sup>2a''</sup> は、各々独立に、アルキル基を表わす。

R<sup>3a</sup>、R<sup>4a</sup>、R<sup>3a'</sup>、R<sup>3a''</sup> 及び R<sup>4a''</sup> は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

M' は、2 価の連結基であり、主鎖に結合する原子は炭素原子又は珪素原子である。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

M の一部と R<sup>3a</sup>、R<sup>2a</sup> と R<sup>4a</sup>、M の一部と R<sup>2a'</sup>、R<sup>3a'</sup> と R<sup>4a'</sup>、M' の一部と R<sup>4a''</sup>、R<sup>3a''</sup> と R<sup>2a''</sup> が互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0021】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

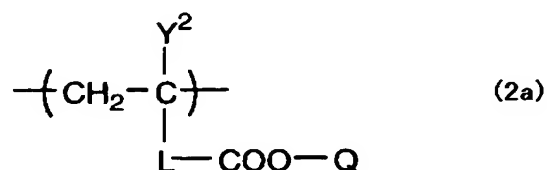
(5) (A) 成分の樹脂が、更に、親水性官能基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

#### 【0022】

(6) (A) 成分の樹脂が、更に、下記一般式 (2 a) 又は (2 b) で表される繰り返し単位の内の少なくとも 1 種類を有する樹脂であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

#### 【0023】

【化 9】



#### 【0024】

一般式 (2 a) 中、

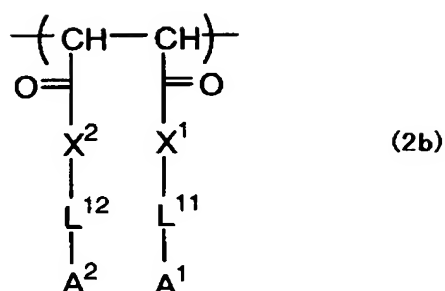
Y<sup>2</sup> は、水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

L は、単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

Q は、酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

【0025】

【化10】



【0026】

一般式(2b)中、

X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、 $\text{---NH---}$ 、 $\text{---NHSO}_2\text{---}$ から選ばれた基を表す。

L<sup>11</sup>とL<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、単結合もしくは2価の連結基を表す。

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $\text{---COOH}$ 、 $\text{---COOR}^{5c}$ 、 $\text{---CO---NH---R}^{6c}$ 、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又は $\text{---COOQ}$ を表す。R<sup>5c</sup>とR<sup>6c</sup>は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Qは、酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

【0027】

(7) 更に、(C) フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素及びシリコン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤の内の少なくとも1種類を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0028】

(8) 更に、(D) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。

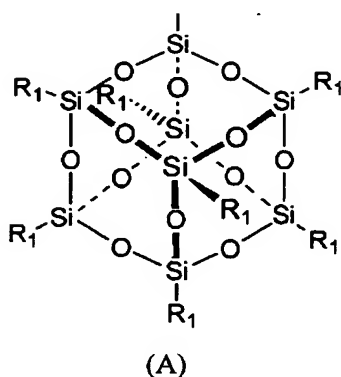
## 【0030】

(A) 下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰り返し単位、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエステル系繰り返し単位及び下記一般式 (A) で表される基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種類の繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエーテル系繰り返し単位、下記一般式 (A) で表される基を有するビニルエステル系繰り返し単位及び下記一般式 (A) で表される基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種類の繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）を含有する。

## 【0031】

## 【化 11】



## 【0032】

一般式 (A) 中、 $R_1$  は、置換基を有していてもよい、直鎖状、分岐状若しくは環状アルキル基を表す。複数の  $R_1$  は、同一であっても異なってもよい。

## 【0033】

$R_1$  の直鎖状、分岐状、環状アルキル基は、炭素数 1～5 個の直鎖状アルキル基、炭素数 3～5 個の分岐状アルキル基、炭素数 3～5 個の環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基等を挙げることができる。

$R_1$ は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。

$R_1$ が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、エステル部位を有する基、エーテル部位を有する基、スルホン部位を有する基、スルホニルオキシ部位を有する基等を挙げることができる。

$R_1$ の少なくとも1つが、水酸基、シアノ基、エステル部位を有する基、エーテル部位を有する基、スルホン部位を有する基、スルホニルオキシ部位を有する基で置換されていることが好ましい。

$R_1$ の少なくとも3つが、水酸基、シアノ基、エステル部位を有する基、エーテル部位を有する基、スルホン部位を有する基、スルホニルオキシ部位を有する基で置換されていることがより好ましい。

エステル部位としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

エーテル部位としては、例えば、メチルエーテル基、エチルエーテル基等を挙げることができる。

スルホン部位としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等を挙げることができる。

スルホニルオキシ部位としては、例えば、メチルオキシスルホニル基、エチルオキシスルホニル基等を挙げることができる。

$R_1$ の直鎖状、分岐状、環状アルキル基は、置換基中に炭素・炭素多重結合及び芳香族環をもたないものである。

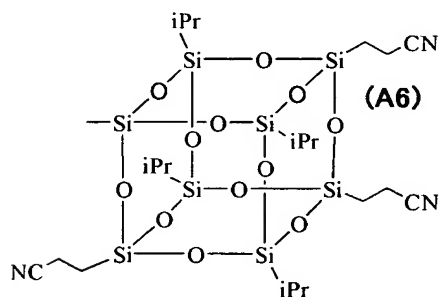
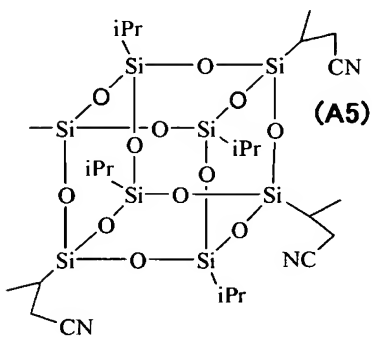
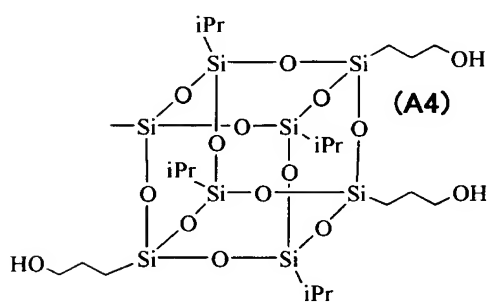
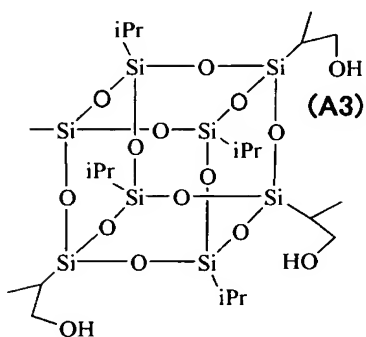
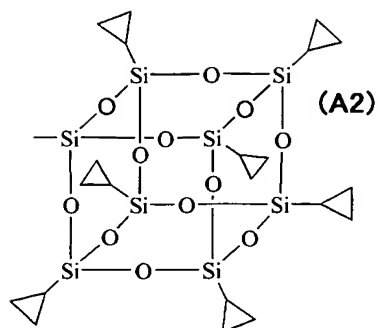
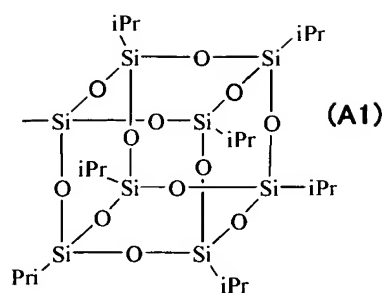
#### 【0034】

以下、一般式(A)で表される基の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

#### 【0035】

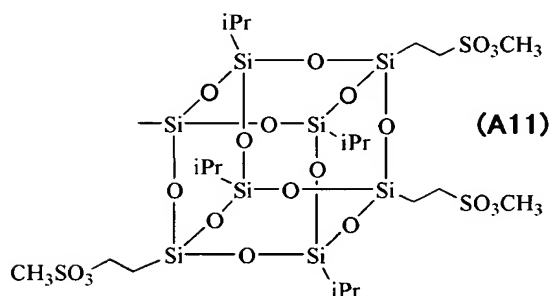
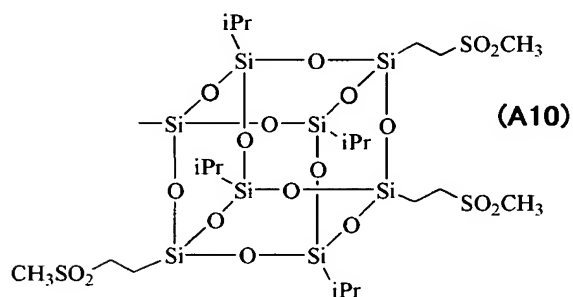
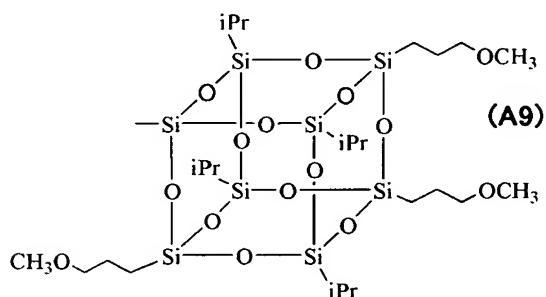
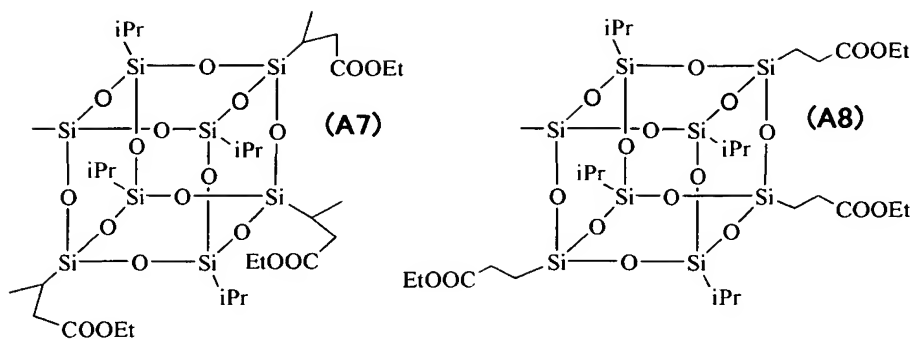


## 【化 12】



【0036】

## 【化 13】

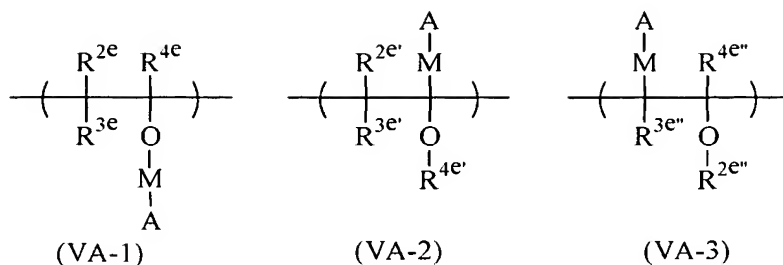


## 【0037】

一般式 (A) で表わされる基を有するビニルエーテル系繰り返し単位は、例えば、下記一般式 (VA-1)、(VA-2) 又は (VA-3) で表わされる繰り返し単位が好ましい。

## 【0038】

## 【化 14】



## 【0039】

一般式 (VA-1) ~ (VA-3) 中、

$\text{R}^{2e}$ 、 $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  及び  $\text{R}^{3e''}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わす。

$\text{R}^{4e'}$  及び  $\text{R}^{2e''}$  は、アルキル基を表わす。

$\text{R}^{4e}$  及び  $\text{R}^{4e''}$  は、水素原子又はアルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

$\text{R}^{2e}$  と  $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$  と  $\text{R}^{3e'}$  は、同時にアルコキシ基とはならない。

M の一部と  $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e}$  と  $\text{R}^{4e}$ 、M の一部と  $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  と  $\text{R}^{4e'}$ 、M の一部と  $\text{R}^{4e''}$ 、 $\text{R}^{3e''}$  と  $\text{R}^{2e''}$  が互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0040】

$\text{R}^{2e}$  ~  $\text{R}^{4e''}$  のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 個の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基等を挙げることができる。 $\text{R}^{2e}$  ~  $\text{R}^{4e''}$  のアルキル基は、ハロゲン原子、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

$\text{R}^{2e}$ 、 $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  及び  $\text{R}^{3e''}$  のアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。 $\text{R}^{2e}$ 、 $\text{R}^{3e}$ 、 $\text{R}^{2e'}$ 、 $\text{R}^{3e'}$  及び  $\text{R}^{3e''}$  のアルコキシ基は、ハロゲン原子、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

Mの2価の連結基は、炭素数1～8個の2価の連結基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基を挙げることができる。Mの2価の連結基は、珪素原子を有していてもよい。

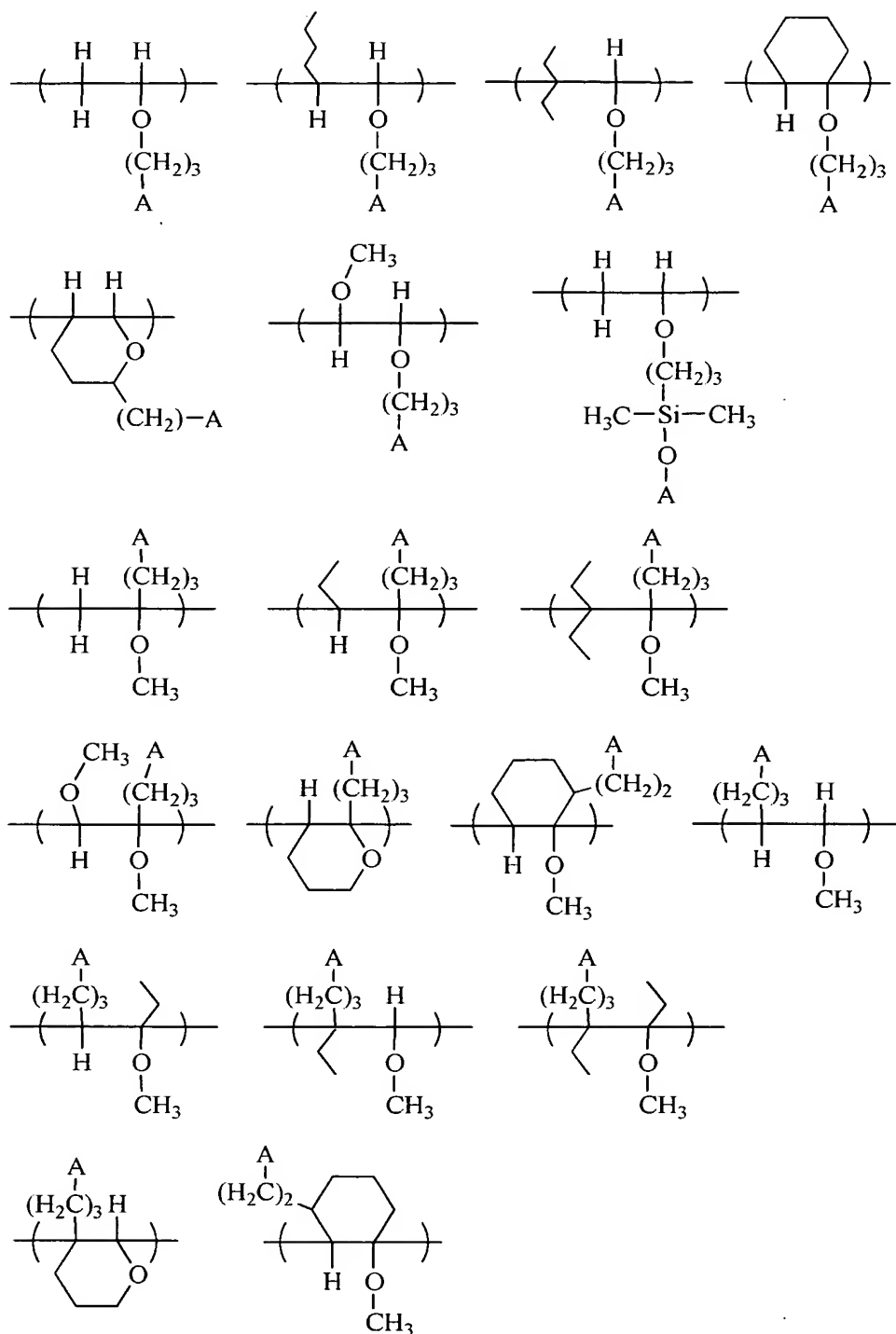
Mの一部とR<sup>3e</sup>、R<sup>2e</sup>とR<sup>4e</sup>、Mの一部とR<sup>2e'</sup>、R<sup>3e'</sup>とR<sup>4e'</sup>、Mの一部とR<sup>4e''</sup>、R<sup>3e''</sup>とR<sup>2e''</sup>が互いに結合して環としては、例えば、炭素数4～8個の環を挙げることができ、環内に更にオキシ基を有していてもよい。

#### 【0041】

以下、一般式(A)で表わされる基を有するビニルエーテル系繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0042】

## 【化 15】



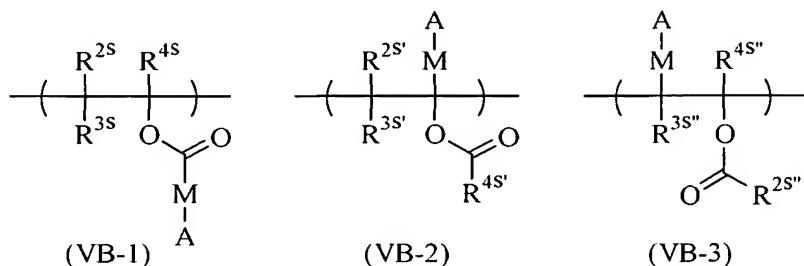
## 【0043】

一般式 (A) で表わされる基を有するビニルエステル系繰返し単位は、例えば、下記一般式 (VB-1)、(VB-2) 又は (VB-3) で表わされる繰り

返し単位が好ましい。

【0044】

【化16】



【0045】

一般式 (VB-1) ~ (VB-3) 中、

$R^{2s}$ 、 $R^{3s}$ 、 $R^{4s}$ 、 $R^{2s'}$ 、 $R^{3s'}$ 、 $R^{3s''}$  及び  $R^{4s''}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表わす。

$R^{4s'}$  及び  $R^{2s''}$  は、アルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

M の一部と  $R^{3s}$ 、 $R^{2s}$  と  $R^{4s}$ 、M の一部と  $R^{2s'}$ 、 $R^{3s'}$  と  $R^{4s'}$ 、M の一部と  $R^{4s''}$ 、 $R^{3s''}$  と  $R^{2s''}$  とが互いに結合して環を形成してもよい。

【0046】

$R^{2s} \sim R^{4s''}$  のアルキル基は、一般式 (VA-1) に於ける  $R^{2e}$  のアルキル基と同様のものを挙げることができる。

M の 2 価の連結基は、一般式 (VA-1) に於ける M の 2 価の連結基と同様のものを挙げることができる。

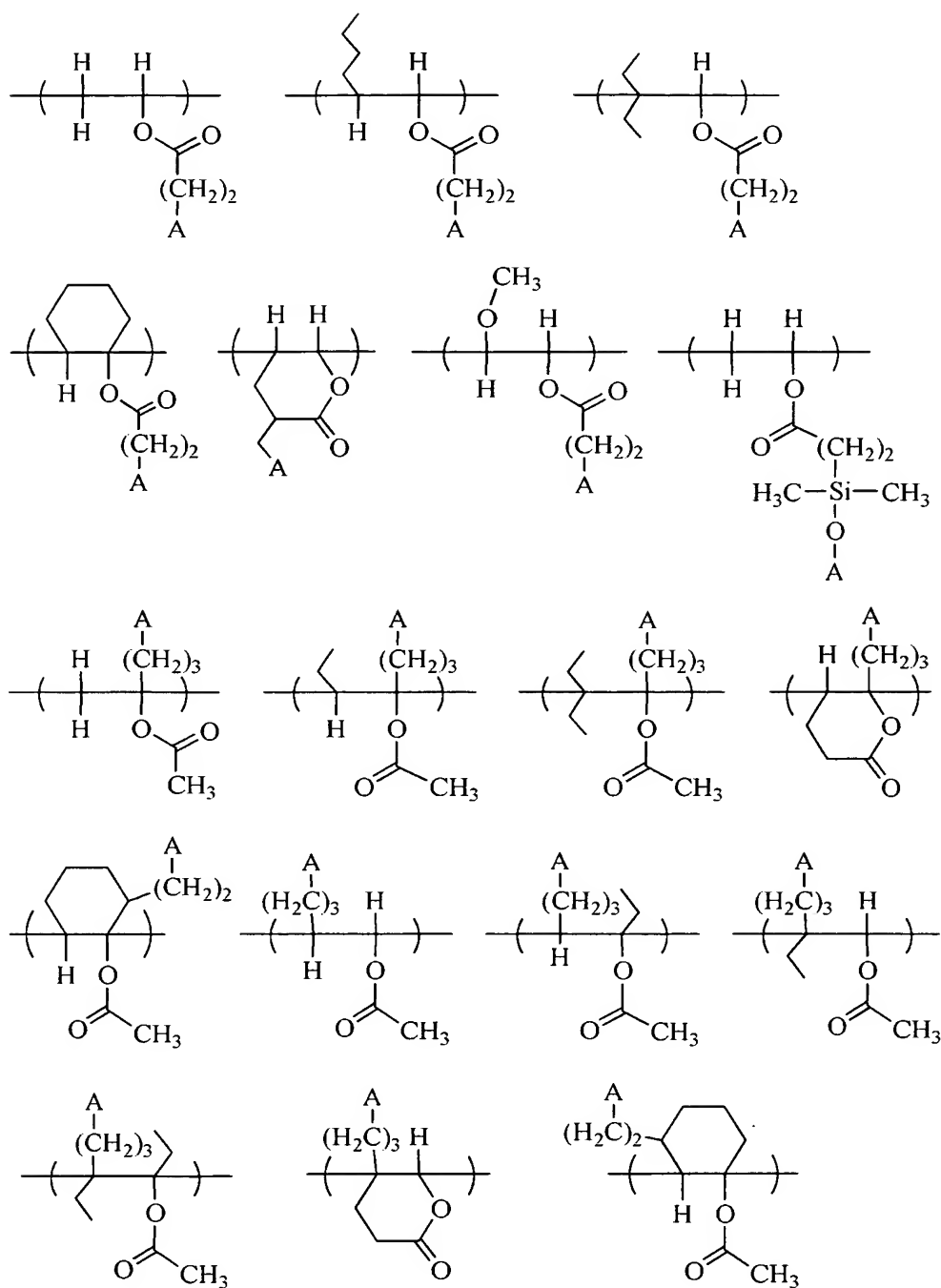
M の一部と  $R^{3s}$ 、 $R^{2s}$  と  $R^{4s}$ 、M の一部と  $R^{2s'}$ 、 $R^{3s'}$  と  $R^{4s'}$ 、M の一部と  $R^{4s''}$ 、 $R^{3s''}$  と  $R^{2s''}$  とが互いに結合して形成する環としては、例えば、炭素数 4 ~ 8 個の環を挙げることができ、環内に更にオキシ基、カルボニル基を有していてもよい。

【0047】

以下、一般式 (A) で表わされる基を有するビニルエステル系繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】

【化17】

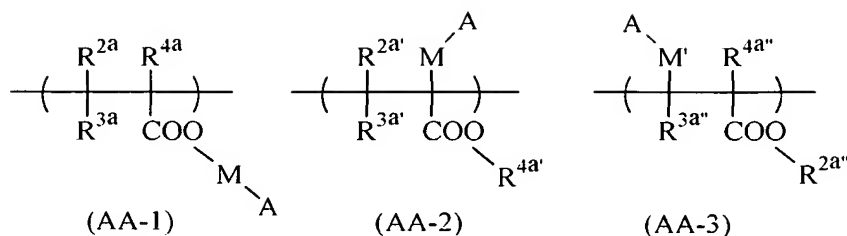


【0049】

一般式 (A) で表わされる基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰り返し単位は、例えば、下記一般式 (AA-1)、(AA-2) 又は (AA-3) で表わされる繰り返し単位が好ましい。

【0050】

【化18】



【0051】

一般式 (AA-1) ~ (AA-3) 中、

$\text{R}^{2a}$ 、 $\text{R}^{2a'}$ 、 $\text{R}^{4a'}$  及び  $\text{R}^{2a''}$  は、各々独立に、アルキル基を表わす。

$\text{R}^{3a}$ 、 $\text{R}^{4a}$ 、 $\text{R}^{3a'}$ 、 $\text{R}^{3a''}$  及び  $\text{R}^{4a''}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表わす。

M は、2 価の連結基を表わす。

M' は、2 価の連結基であり、主鎖に結合する原子は炭素原子又は珪素原子である。

A は、一般式 (A) で表わされる基を表わす。

M の一部と  $\text{R}^{3a}$ 、 $\text{R}^{2a}$  と  $\text{R}^{4a}$ 、M の一部と  $\text{R}^{2a'}$ 、 $\text{R}^{3a'}$  と  $\text{R}^{4a'}$ 、M' の一部と  $\text{R}^{4a''}$ 、 $\text{R}^{3a''}$  と  $\text{R}^{2a''}$  が互いに結合して環を形成してもよい。

【0052】

$\text{R}^{2a}$  ~  $\text{R}^{4a''}$  のアルキル基は、一般式 (VA-1) に於ける  $\text{R}^{2a}$  のアルキル基と同様のものを挙げることができる。

M 及び M' の 2 価の連結基は、一般式 (VA-1) に於ける M の連結基と同様のものを挙げることができる。

M の一部と  $\text{R}^{3a}$ 、 $\text{R}^{2a}$  と  $\text{R}^{4a}$ 、M の一部と  $\text{R}^{2a'}$ 、 $\text{R}^{3a'}$  と  $\text{R}^{4a'}$ 、M' の一部と  $\text{R}^{4a''}$ 、 $\text{R}^{3a''}$  と  $\text{R}^{2a''}$  が互いに結合して形成する環としては、例えば、炭素数 4 ~ 8 個の環を挙げることができ、環内に更にオキシ基、カルボニル基を有していてもよい。

【0053】

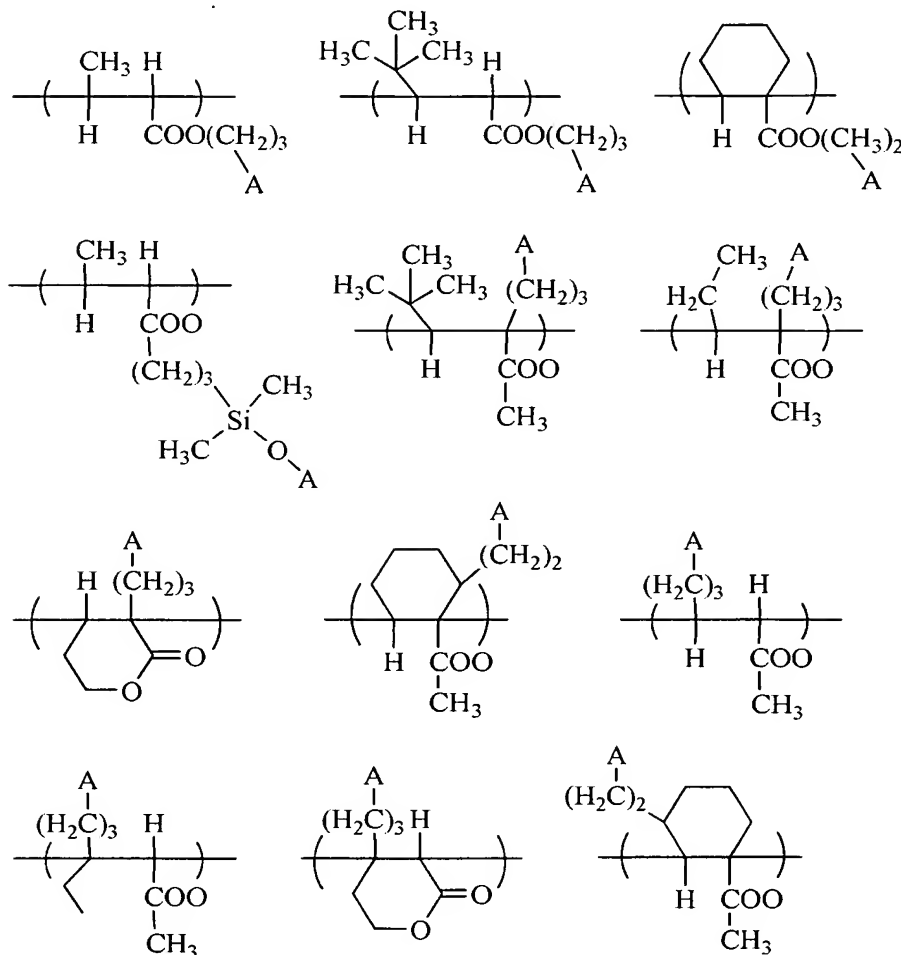
以下、一般式 (A) で表わされる基を有する  $\beta$ -アルキルアクリル酸系繰り返



し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0054】

【化19】



【0055】

酸分解性樹脂は、更に、親水性官能基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

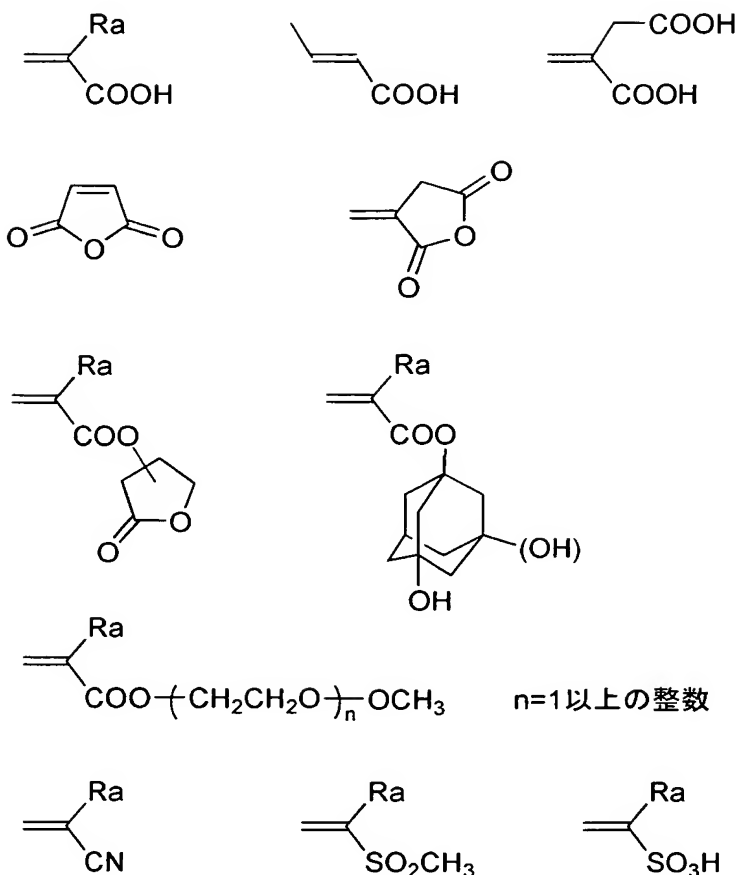
親水性官能基としては、例えば、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、ラクトン基、水酸基、エステル基、エーテル基、シアノ（ニトリル）基、スルホン基、スルホン酸等を挙げることができる。

【0056】

親水性官能基を有する繰り返し単位を形成する単量体としては、例えば、次のような単量体を挙げることができる。

【0057】

【化20】



【0058】

上記式中、Raは、水素原子又はメチル基を表す。

【0059】

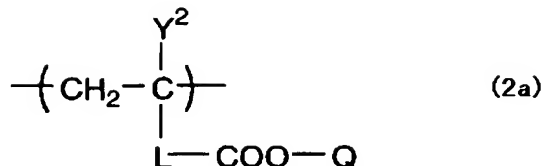
親水性官能基を有する繰り返し単位は、上記の親水性官能基を有する単量体によって形成してもよいし、単量体を重合させて樹脂とした後に、樹脂中の特定の繰り返し単位に化合物を反応させて親水性官能基を形成させてもよい。

【0060】

酸分解性樹脂は、更に、下記一般式(2a)又は(2b)で表わされる繰り返し単位の内少なくとも1種類を有することが好ましい。

【0061】

## 【化 21】

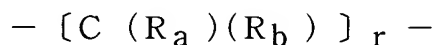


## 【0062】

一般式(2a)において、Y<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子(Cl、Br、Iなど)であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～3のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基である。

## 【0063】

Lは単結合もしくは2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えばアルキレン基、置換アルキレン基を挙げることができ、好ましくは下記の式で表される基を挙げることができる。



式中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

## 【0064】

Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基(以下、「酸分解性基」ともいう)を表す。

Qとして具体的には、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1

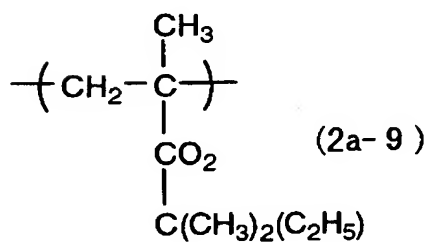
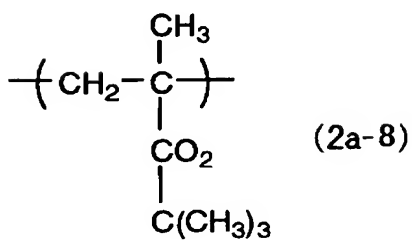
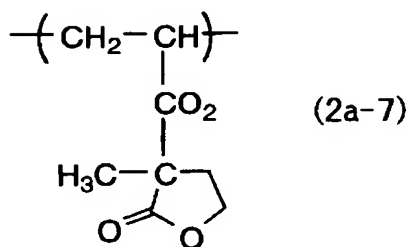
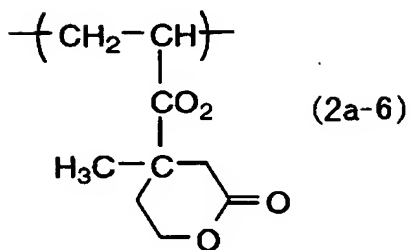
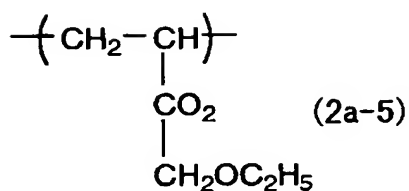
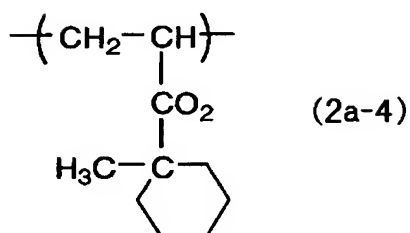
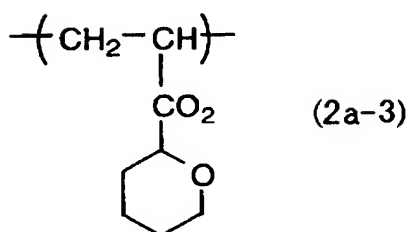
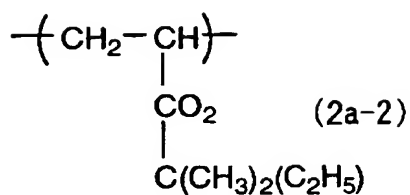
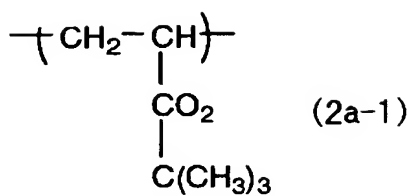
ーメトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-メチルーアダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-( $\gamma$ -ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げることができる。

【0065】

一般式(2a)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

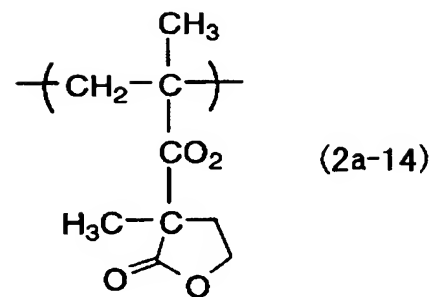
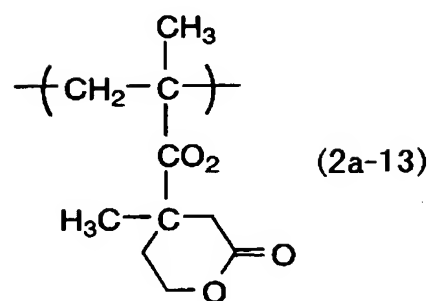
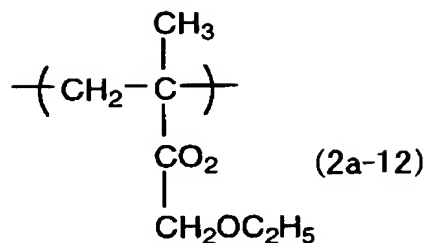
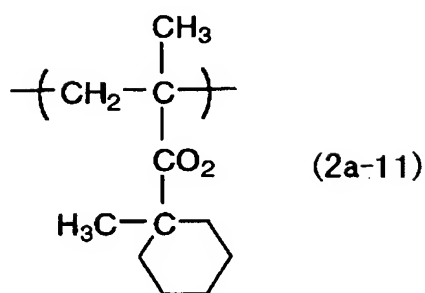
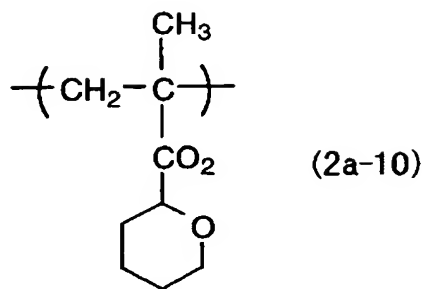
【0066】

【化 2 2】



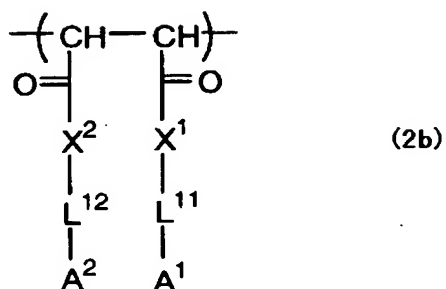
【0067】

## 【化 2 3】



【 0 0 6 8】

## 【化 2 4】



【 0 0 6 9】

一般式 (2 b) において、 $\text{X}^1$ と $\text{X}^2$ はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、

—NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>—から選ばれた基を表す。L<sup>11</sup>とL<sup>12</sup>はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。

上記L<sup>11</sup>とL<sup>12</sup>における2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、スルホンアミド基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記L<sup>11</sup>およびL<sup>12</sup>におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、式(2a)におけるLと同様の基を挙げることができる。

#### 【0070】

一般式(2b)において、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、—COOH、—COOR<sup>5c</sup>、置換されていても良いアルキル基、アルコキシ基、又は—COOQを表す。R<sup>5c</sup>は、置換基を有していても良いアルキル基を表す。

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、R<sup>5c</sup>における、アルキル基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。同じくアルコキシ基としては、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基であり、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

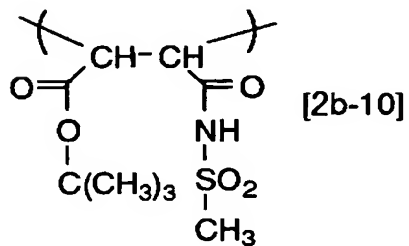
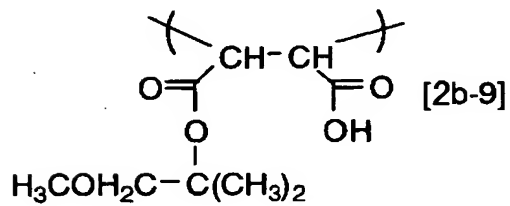
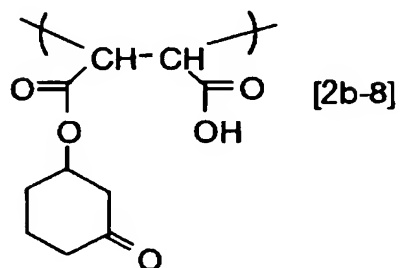
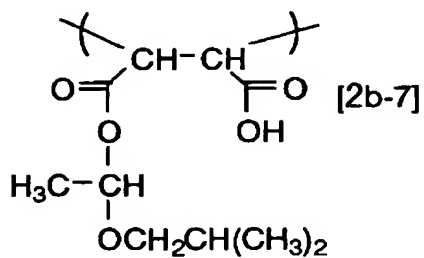
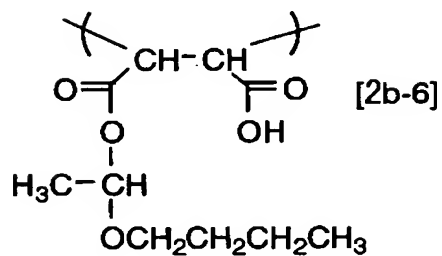
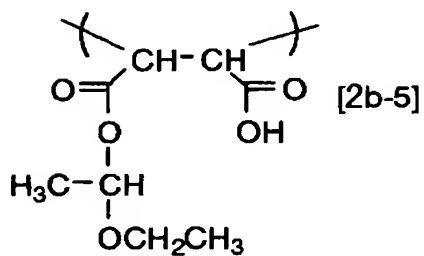
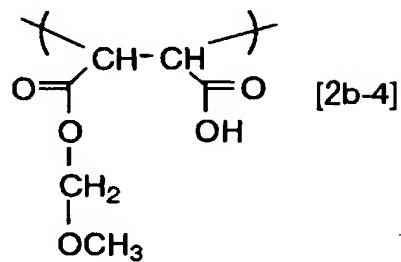
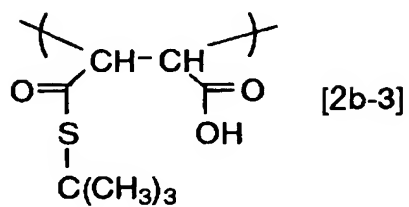
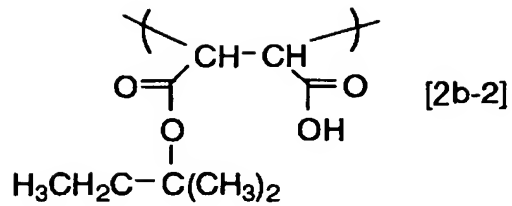
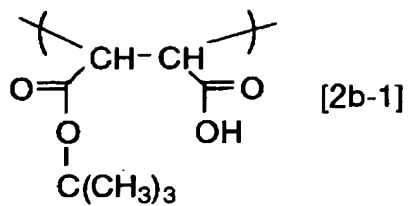
同じくQは、繰り返し単位(2a)のQと同様な基が挙げられる。

#### 【0071】

一般式(2b)で表される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

#### 【0072】

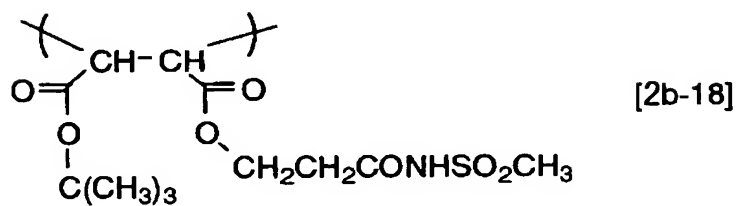
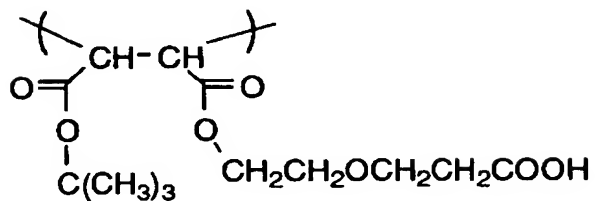
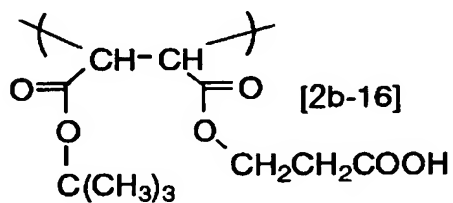
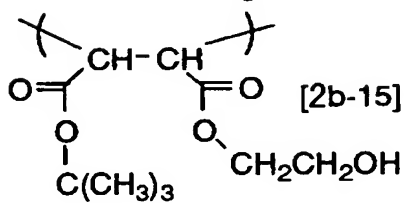
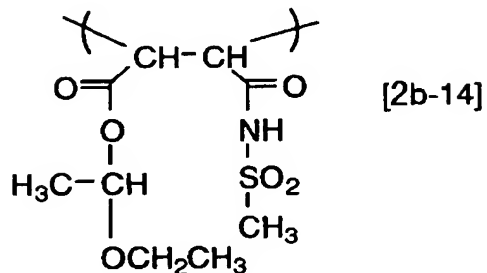
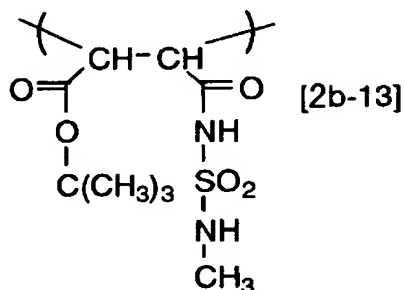
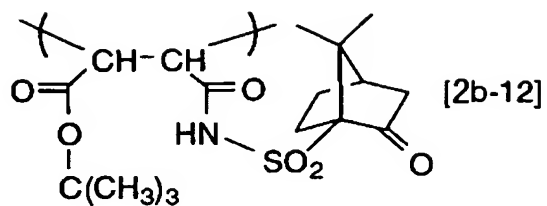
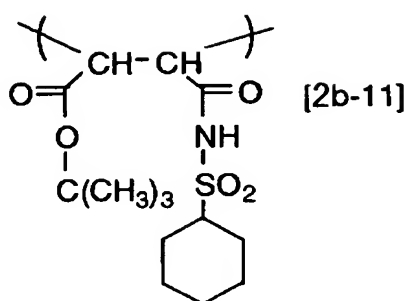
## 【化 25】



## 【0073】

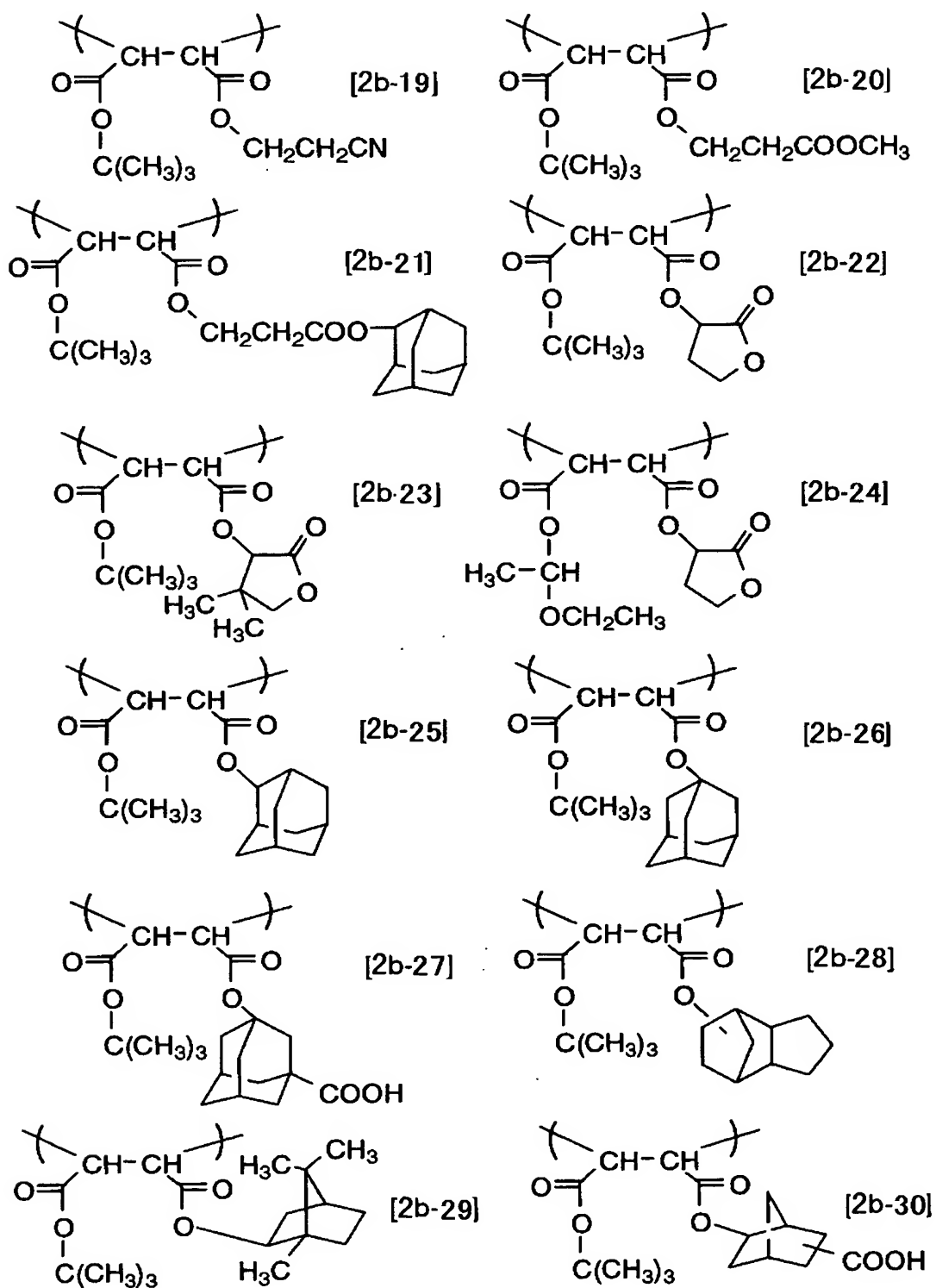


## 【化 26】



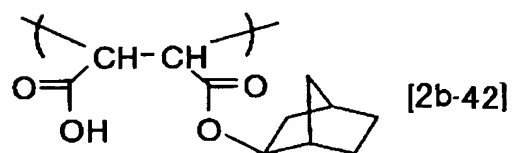
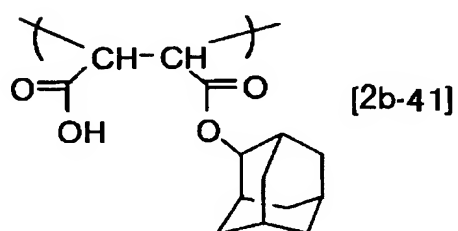
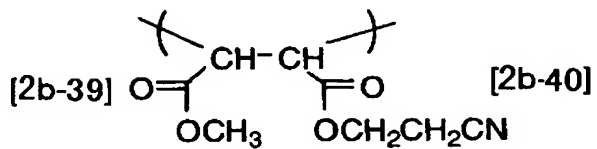
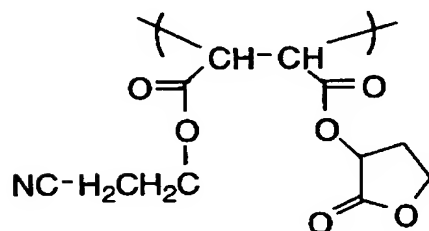
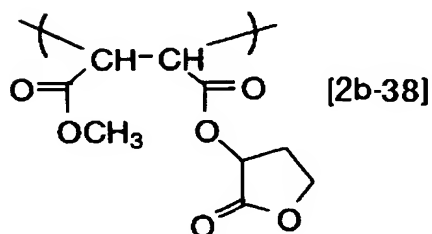
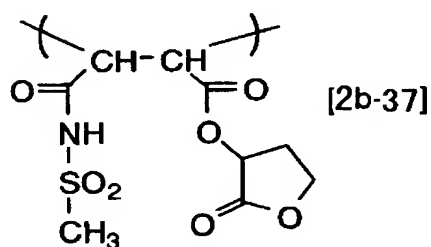
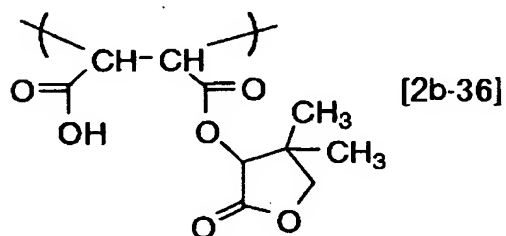
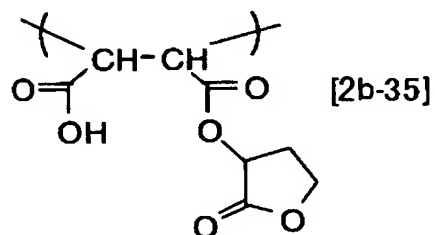
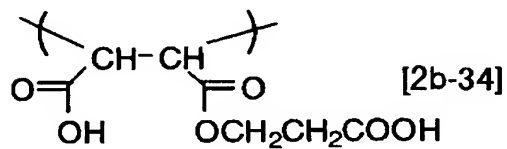
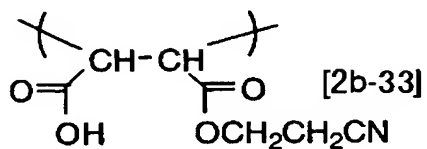
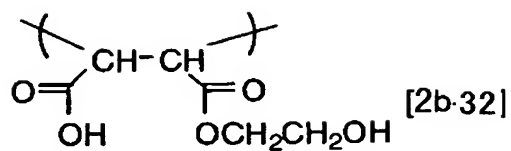
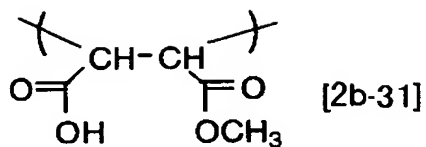
【0074】

## 【化 27】



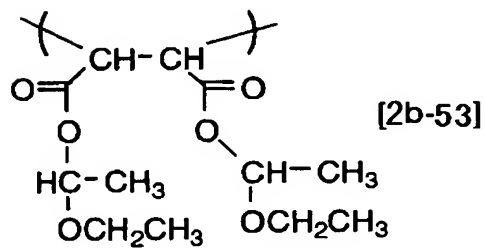
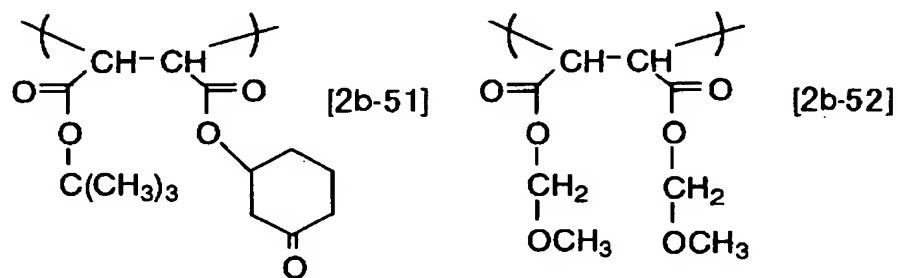
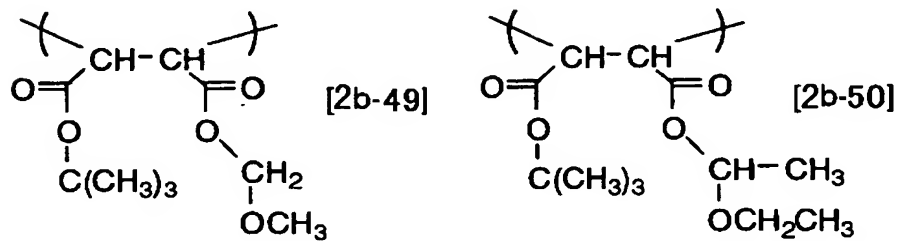
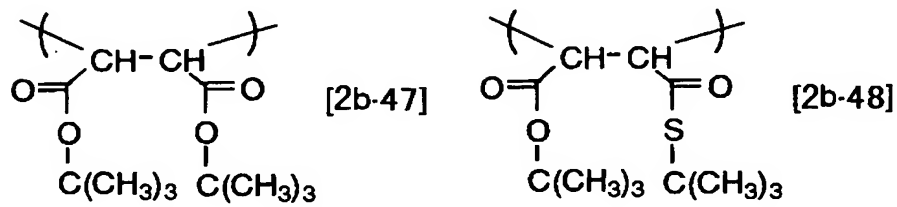
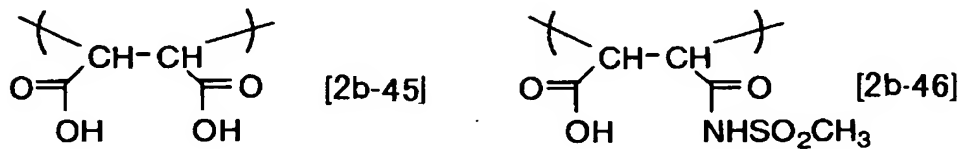
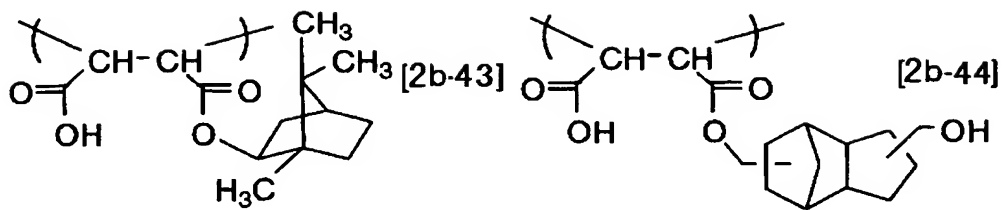
【0075】

【化 28】



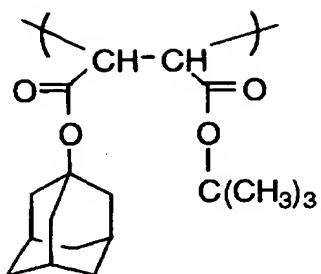
【0076】

【化 29】

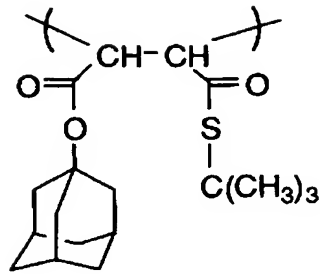


【0077】

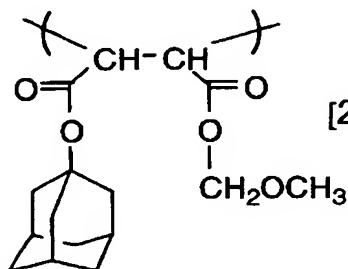
## 【化 30】



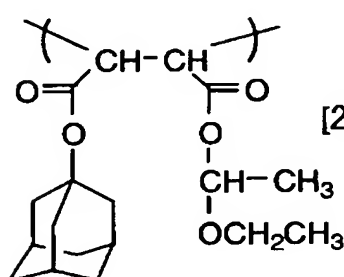
[2b-54]



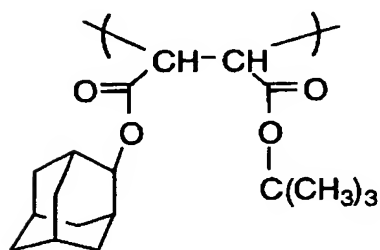
[2b-55]



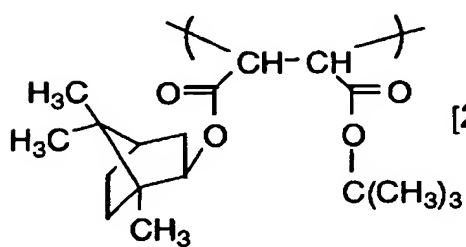
[2b-56]



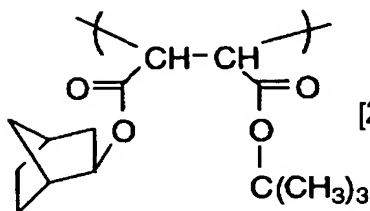
[2b-57]



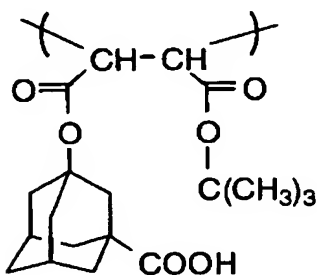
[2b-58]



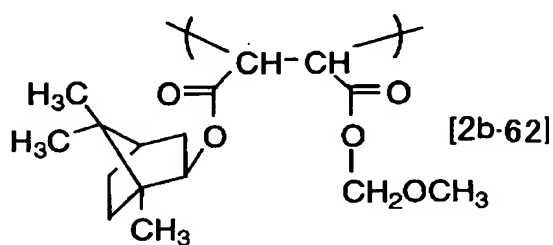
[2b-59]



[2b-60]



[2b-61]



[2b-62]

## 【0078】

酸分解性樹脂に於いて、一般式（A）で表わされる基を有する繰り返し単位の

含有量は、一般的に 3～90 モル%であり、好ましくは 5～70 モル%、更に好ましくは 10～60 モル%である。

酸分解性樹脂に於いて、親水性官能基を有する繰返し単位の含有量は、通常 1～70 モル%、好ましくは 5～60 モル%、より好ましくは 10～50 モル%である。

酸分解性樹脂に於いて、酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、通常 3～70 モル%、好ましくは 5～60 モル%、更に好ましくは 10～50 モル%である。

酸分解性樹脂に於いて、一般式 (2a) と (2b) の内の少なくとも 1 種類の繰返し単位の含有量は、一般的に 5～50 モル%で、好ましくは 10～40 モル%である。

#### 【0079】

酸分解性樹脂は、さらに他の繰返し単位を有していてもよい。

このような他の繰返し単位に相当する単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物が挙げられる。

#### 【0080】

具体的にはたとえば、アクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1～10 のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）；

#### 【0081】

メタアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1～10 のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*

ーブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；

#### 【0082】

アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

#### 【0083】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等）；

#### 【0084】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

#### 【0085】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

### 【0086】

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、特に制限はないが、1000～100万が好ましく、さらには2000～10万が好ましい。

酸分解性樹脂は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

酸分解性の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として40～99質量%、好ましくは60～98質量%である。

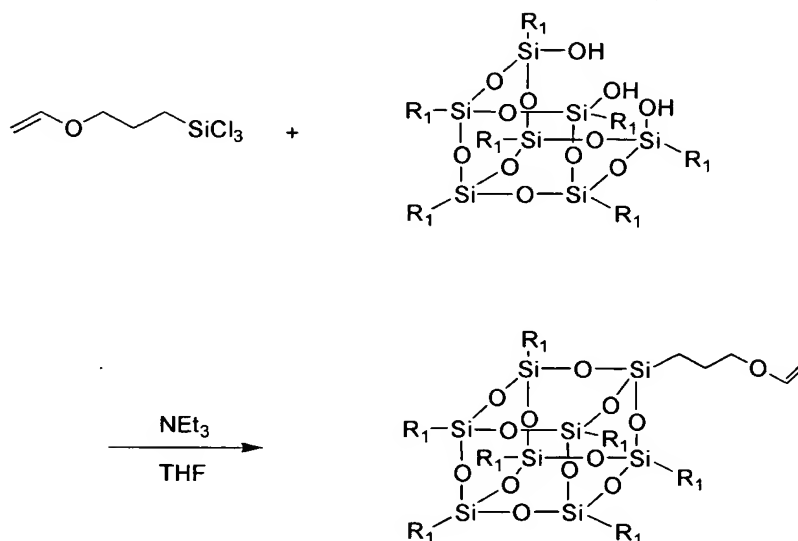
### 【0087】

一般式（A）で表わされる基を有する繰り返し単位に相当するモノマーは、Macromolecules 1995, 28, 8435-8437, J. Am. chem. Soc. 1990, 112, 1931に記載の方法により合成することができる。

一般式（A）で表わされる基を有する繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、例えば、次の方法を挙げることができる。

### 【0088】

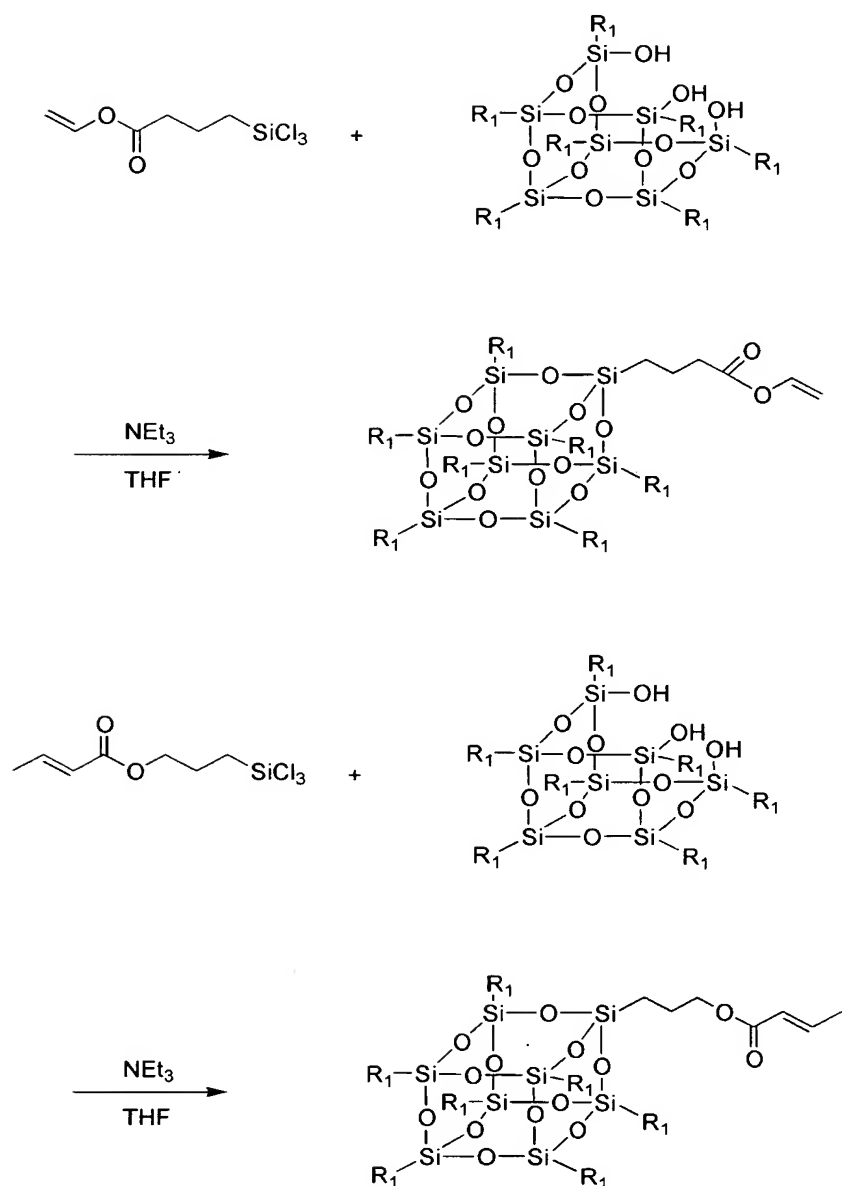
#### 【化31】



### 【0089】



## 【化 3 2】



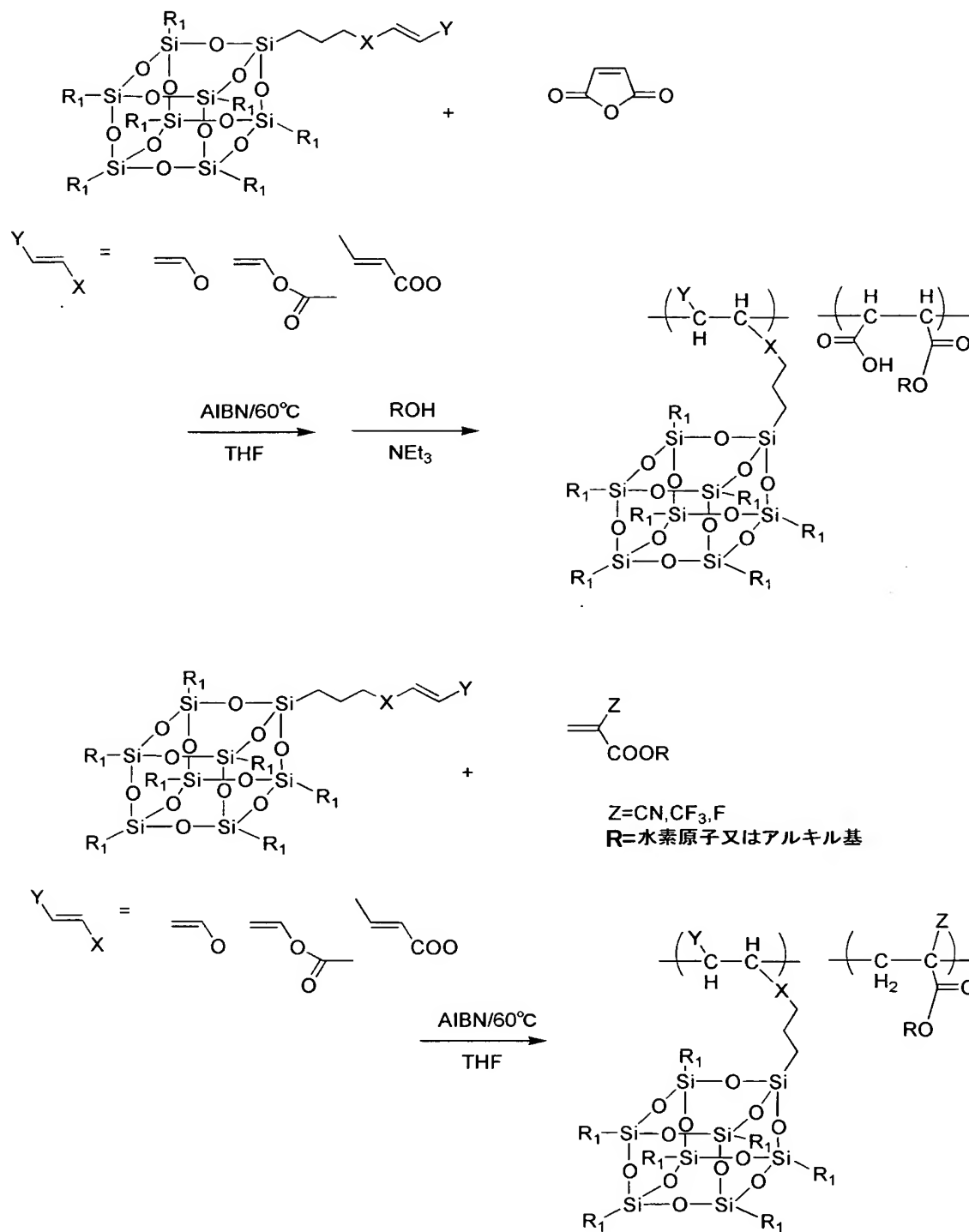
## 【0090】

酸分解性樹脂の合成は、通常のラジカル重合により合成することができる。

酸分解性樹脂の合成方法としては、例えば、次の方法を挙げることができる。

## 【0091】

## 【化 3 3】



## 【0092】

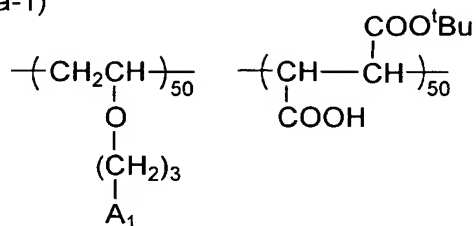
以下に本発明の用いられる酸分解性樹脂の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

ここで、 $A_1 \sim A_{11}$ は、それぞれ、一般式 (A) で表される基の具体例 ( $A_1$ ) ~ ( $A_{11}$ ) を表す。

【0093】

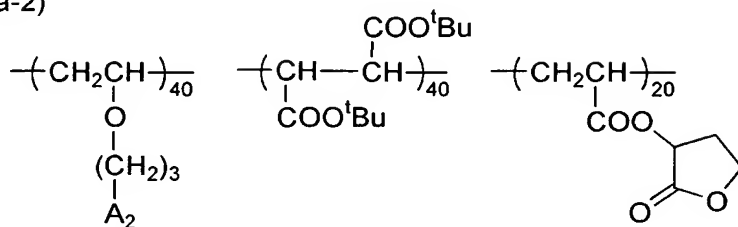
【化34】

(a-1)



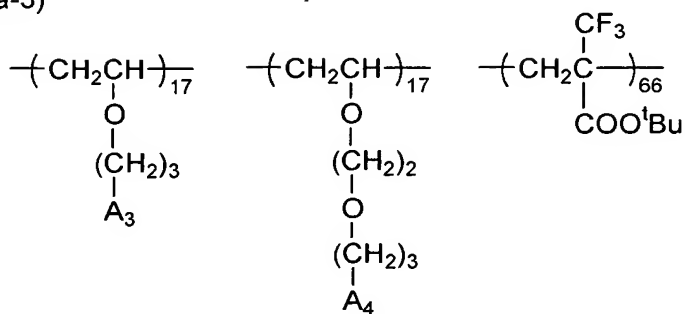
Mw=6,500

(a-2)



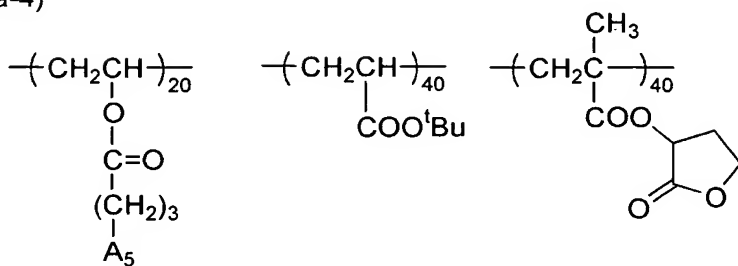
Mw=8,200

(a-3)



Mw=7,300

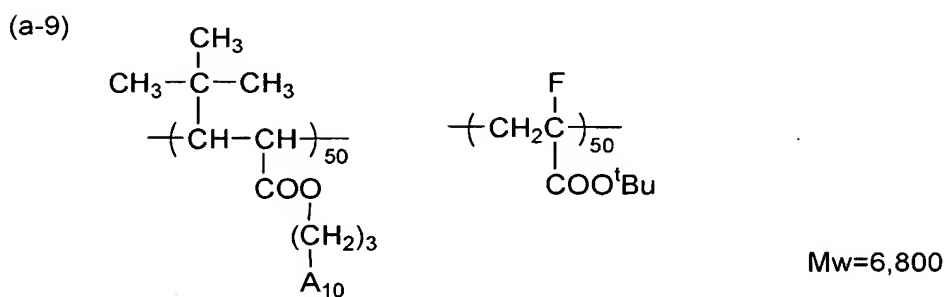
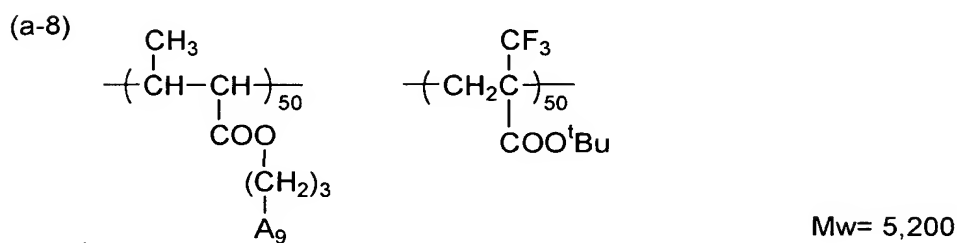
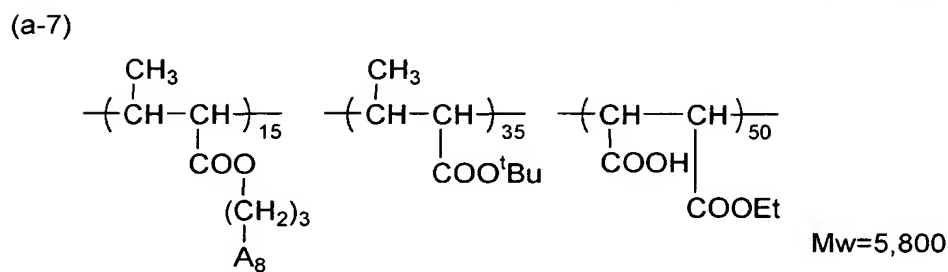
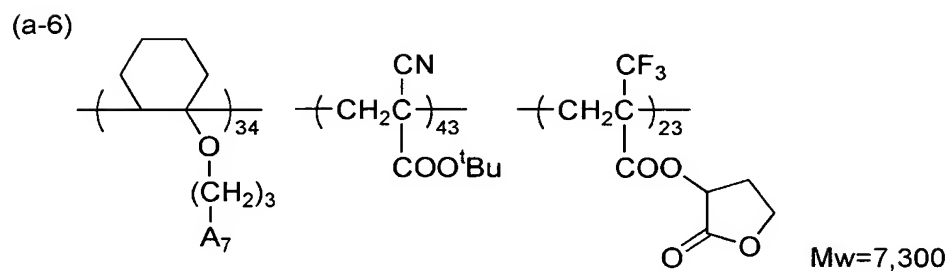
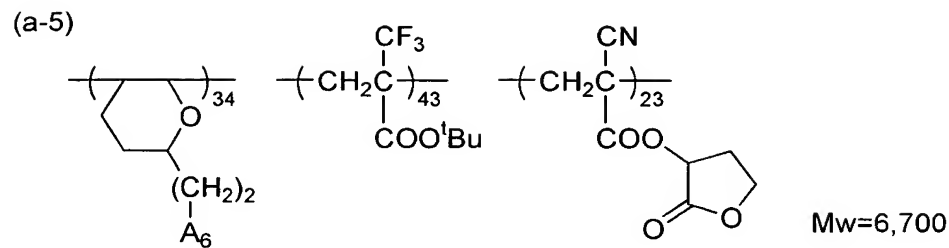
(a-4)



Mw=9,100

【0094】

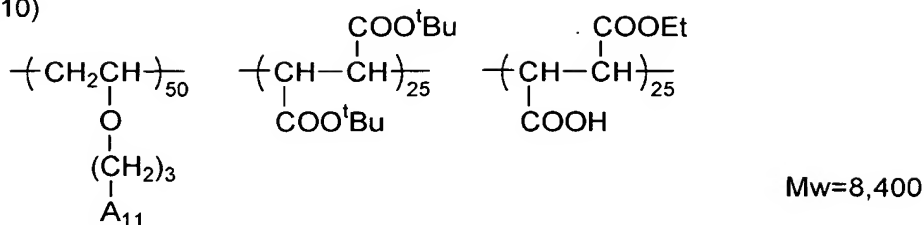
## 【化 35】



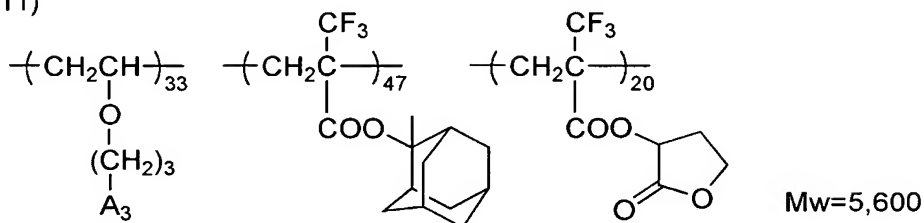
【0095】

## 【化 3 6】

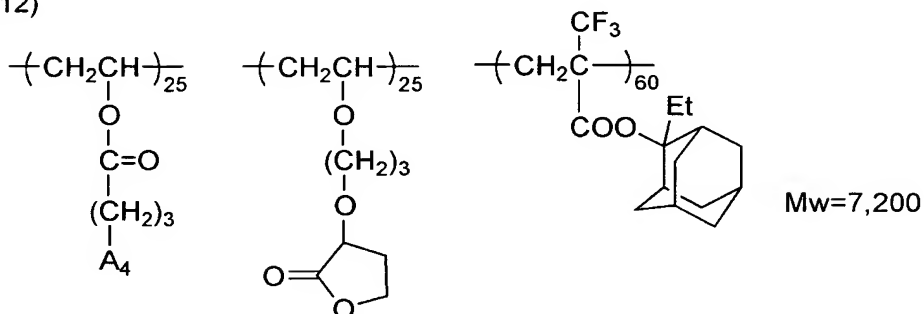
(a-10)



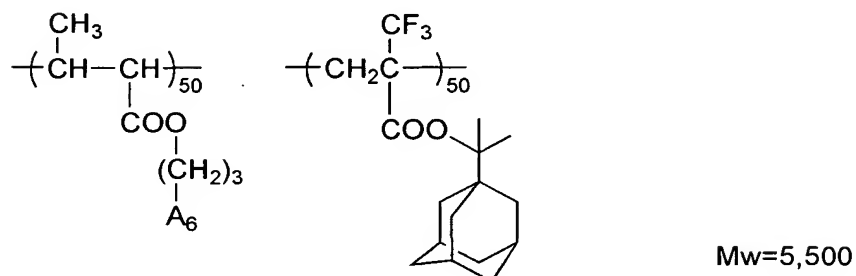
(a-11)



(a-12)



(a-13)



## 【0096】

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」ともいう）を含有する。

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200 nmの紫外線、遠紫外線、特に好

ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0097】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

#### 【0098】

さらに、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

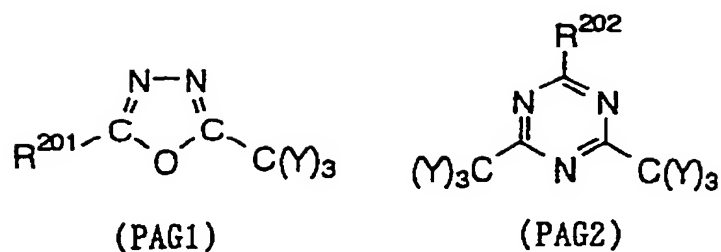
#### 【0099】

上記光酸発生剤(B)の中で、特に有効に用いられるものについて、以下の<A-1>～<A-4>に説明する。

<A-1>: トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

#### 【0100】

## 【化 37】



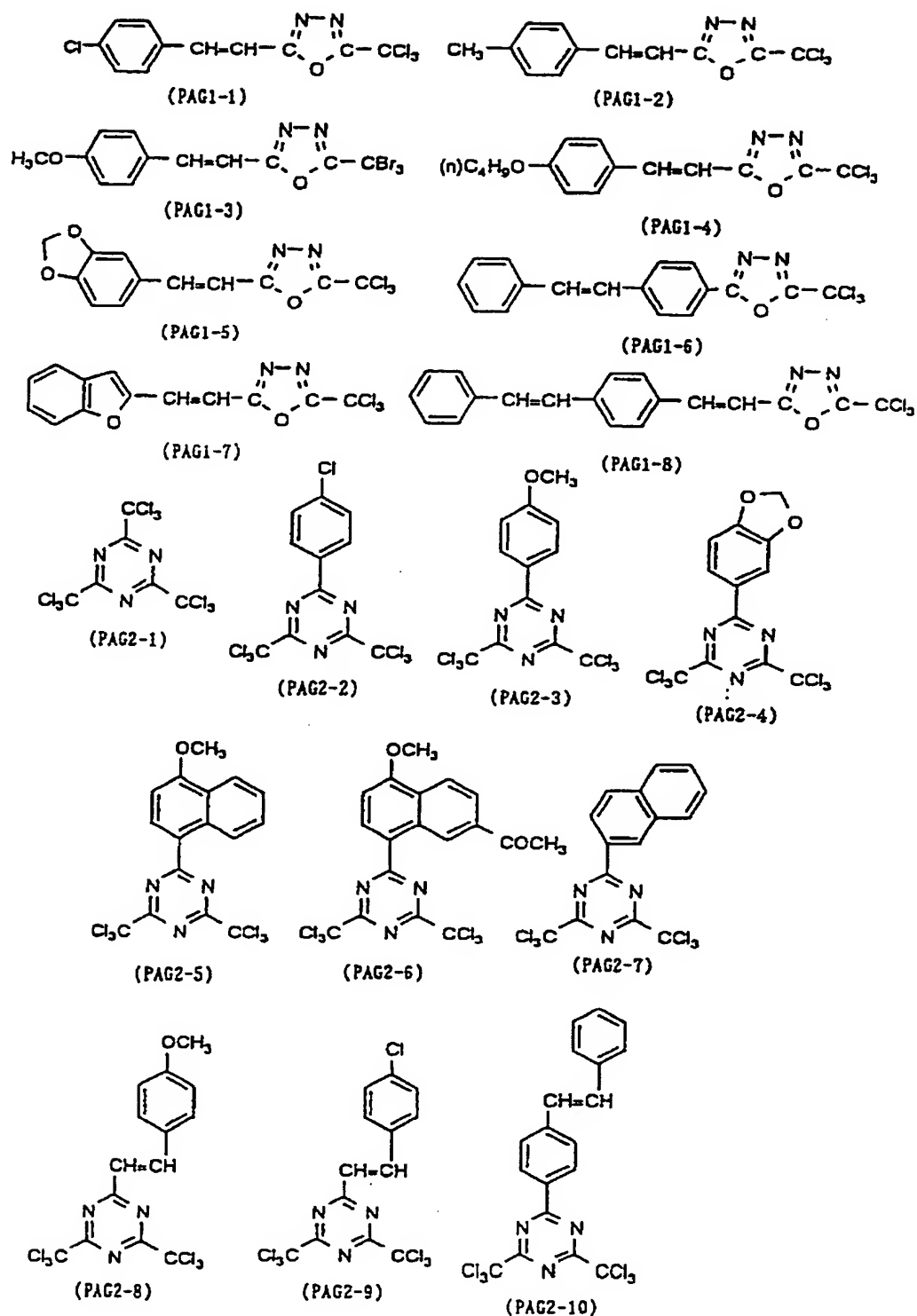
## 【0101】

式中、 $R^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基を、 $R^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。 $Y$ は塩素原子または臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0102】

## 【化 38】



## 【0103】

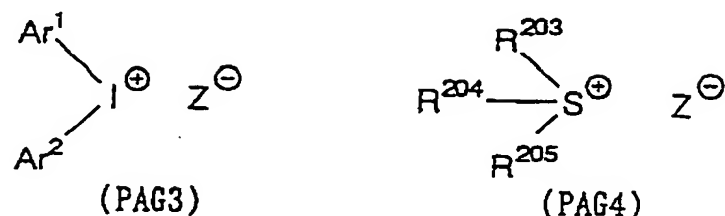
<A-2>: 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一



般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0104】

【化39】



【0105】

式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

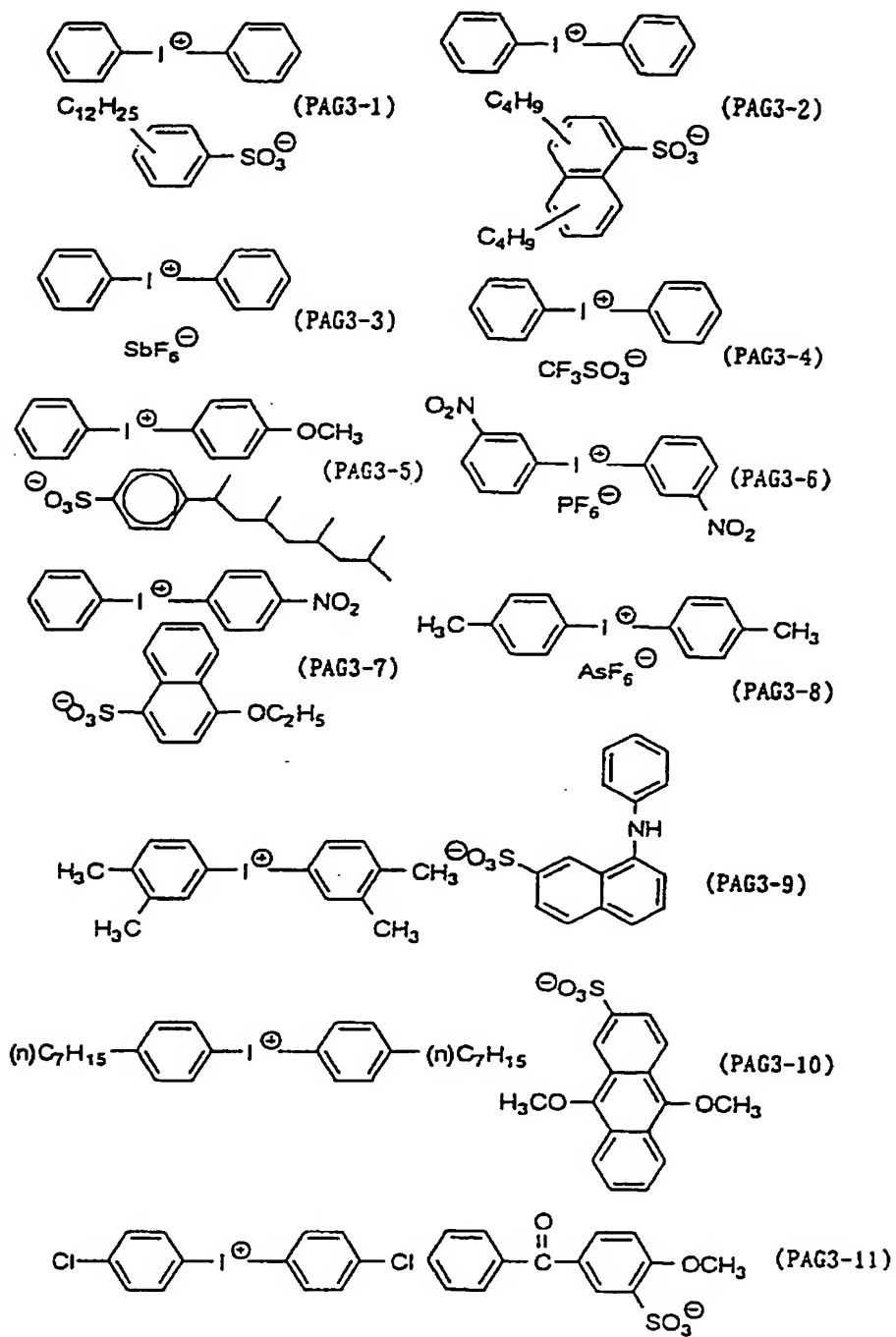
$Z^-$ は対アニオンを示し、例えば、 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等のアルキルスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。

また $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ のうちの2つおよび $Ar^1$ 、 $Ar^2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

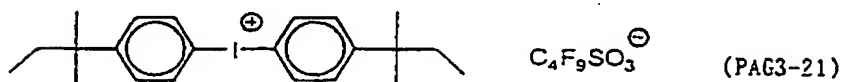
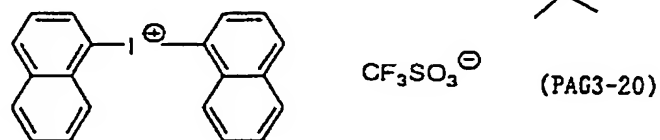
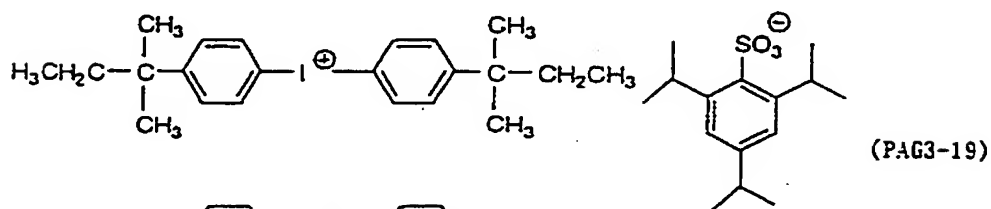
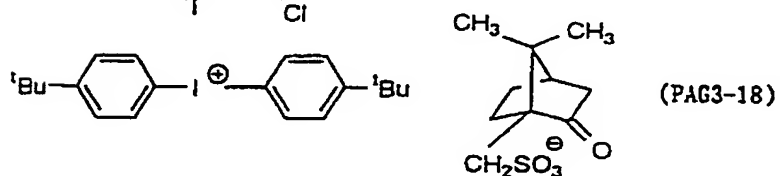
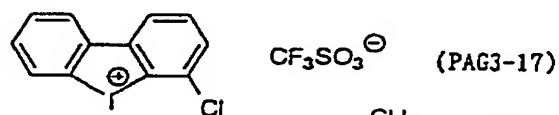
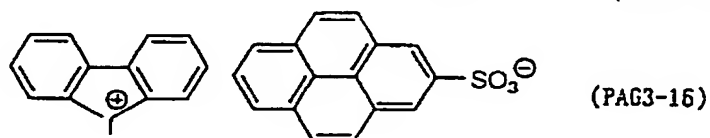
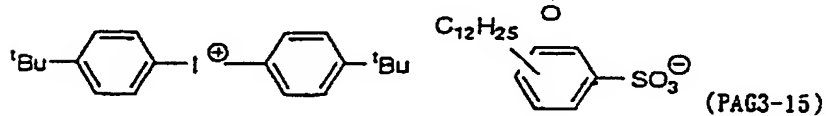
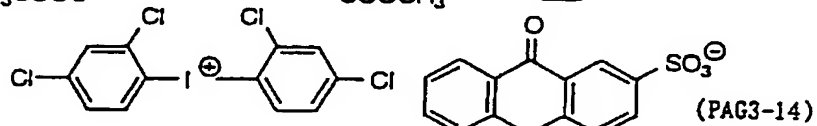
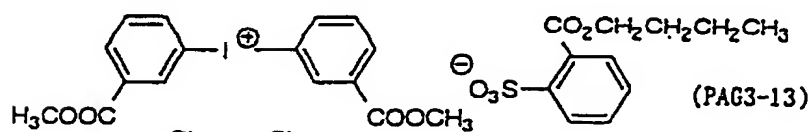
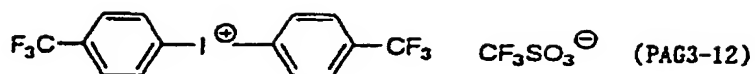
【0106】

## 【化 40】



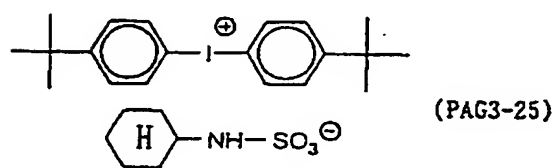
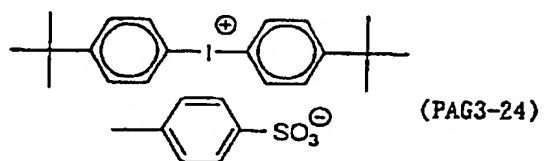
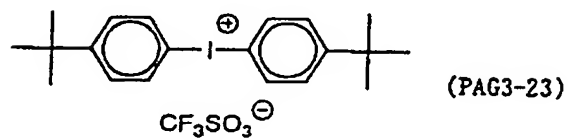
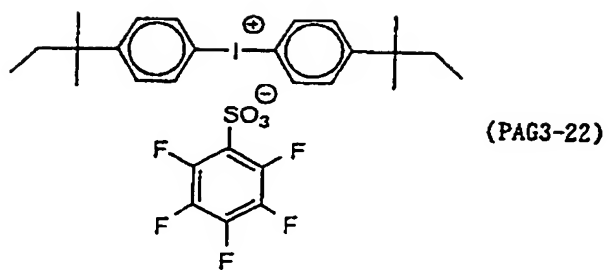
## 【0107】

## 【化 4 1】



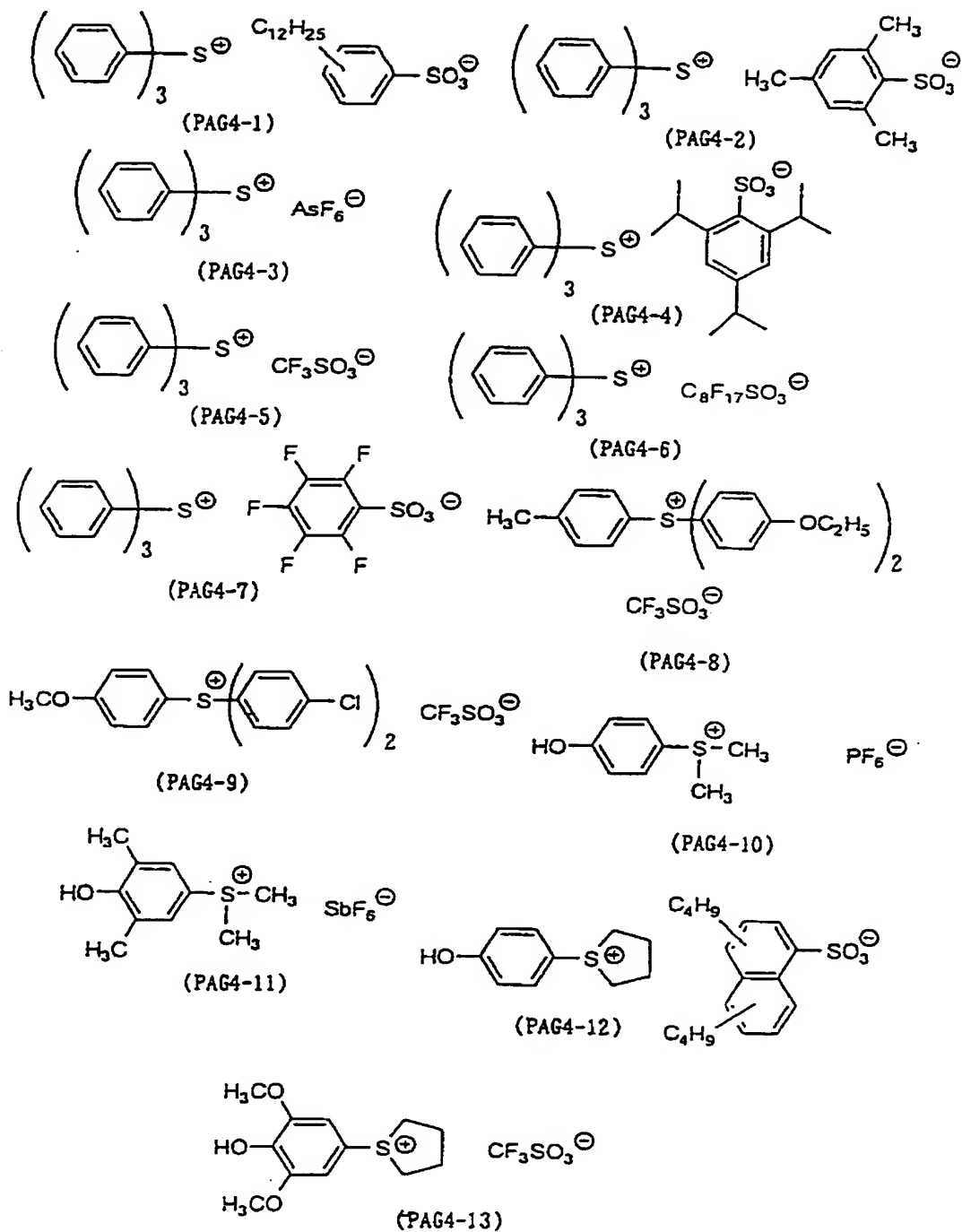
## 【0108】

【化 4 2】



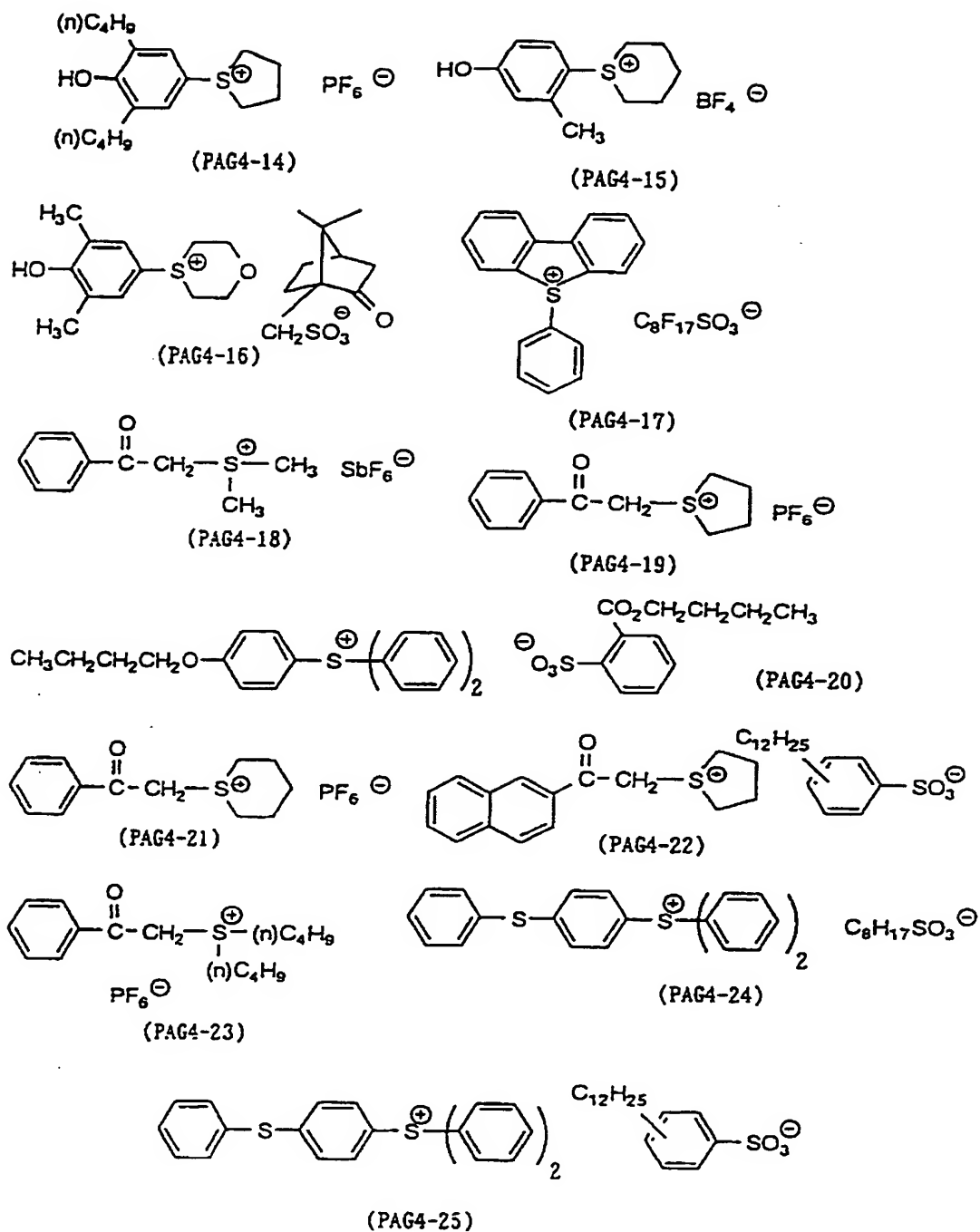
【0109】

## 【化 4 3】



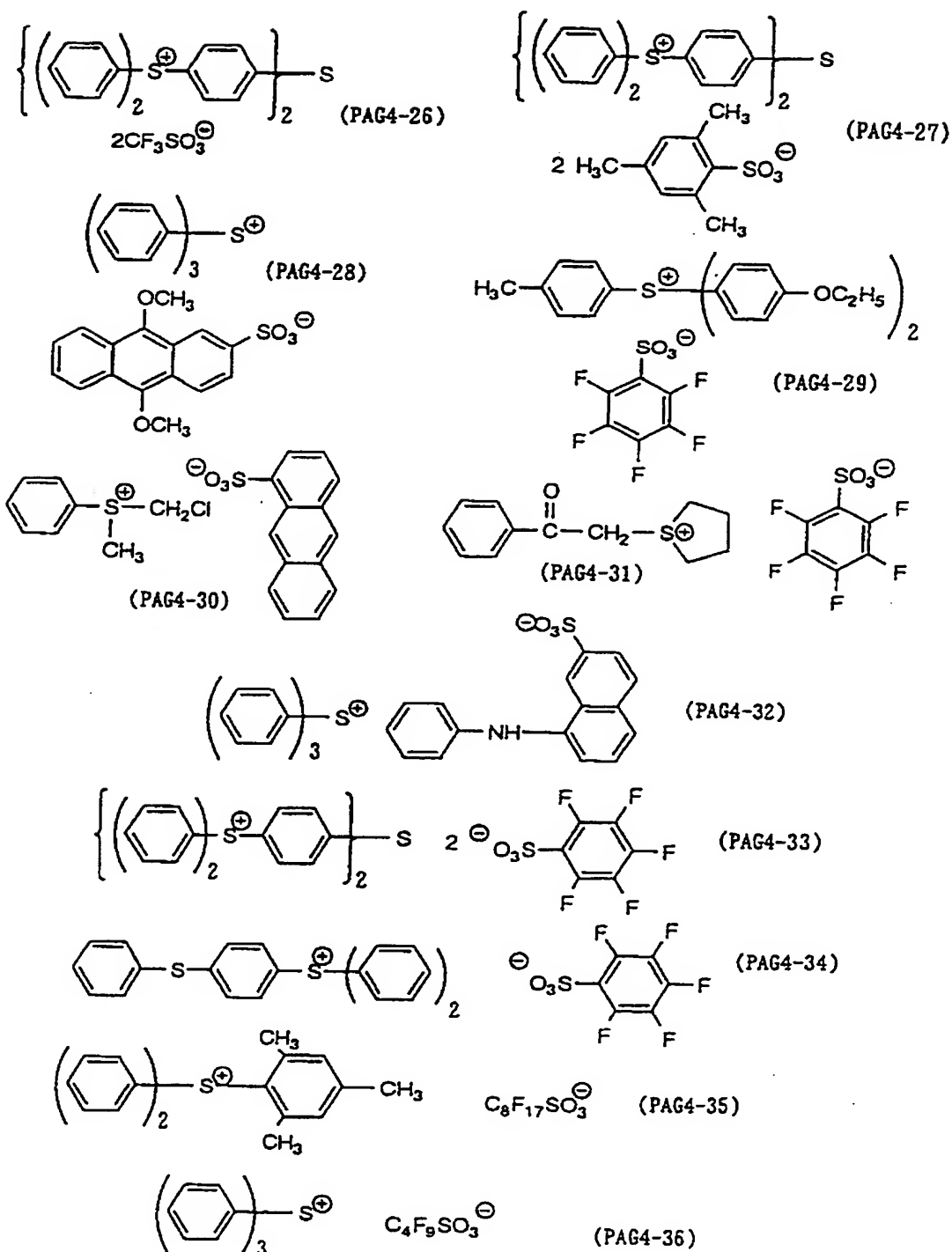
【 0 1 1 0 】

## 【化 4 4】



【0111】

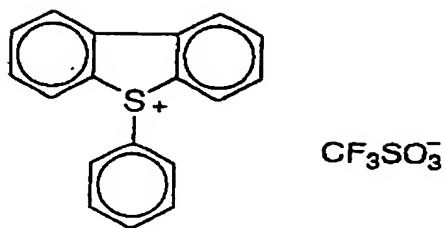
【化 4 5】



【0 1 1 2】

## 【化 4 6】

PAG4-37



## 【0113】

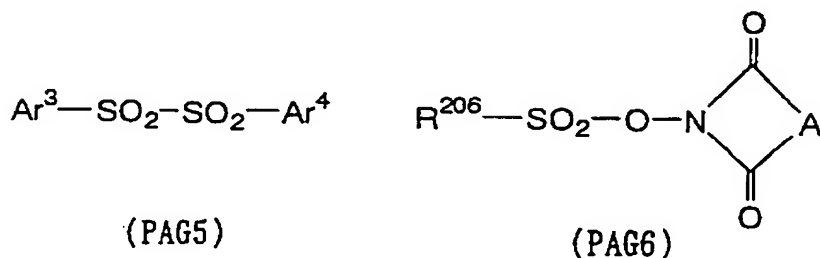
一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

## 【0114】

<A-3>: 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

## 【0115】

## 【化 4 7】



## 【0116】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは



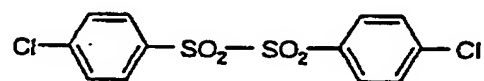
未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0117】

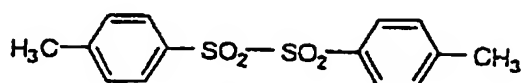
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0118】

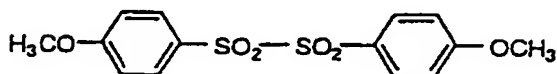
【化48】



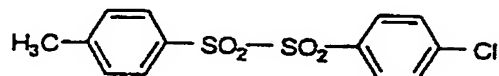
(PAG5-1)



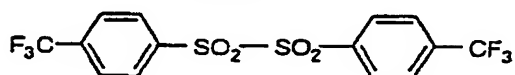
(PAG5-2)



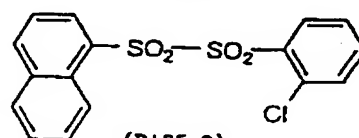
(PAG5-3)



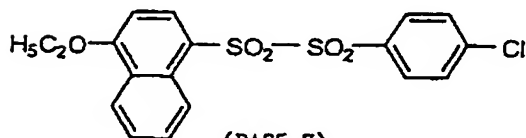
(PAG5-4)



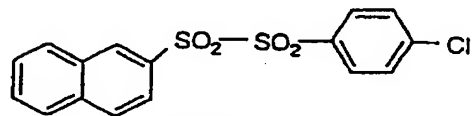
(PAG5-5)



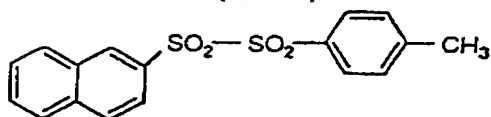
(PAG5-6)



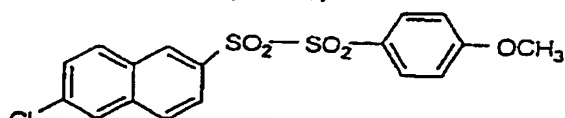
(PAG5-7)



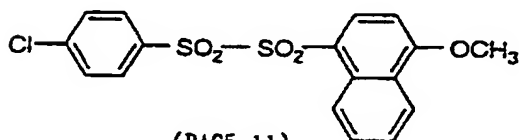
(PAG5-8)



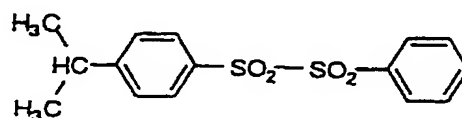
(PAG5-9)



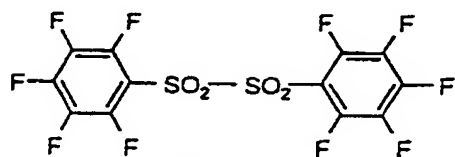
(PAG5-10)



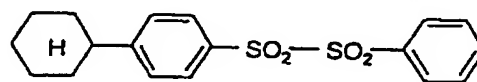
(PAG5-11)



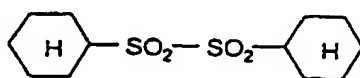
(PAG5-12)



(PAG5-13)



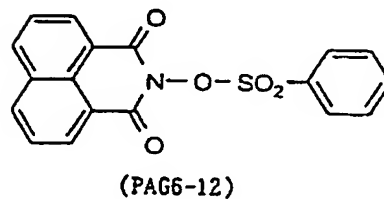
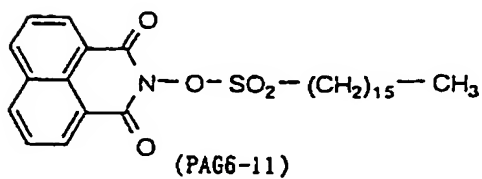
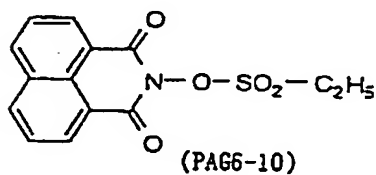
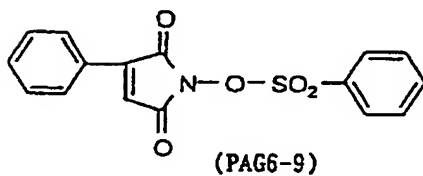
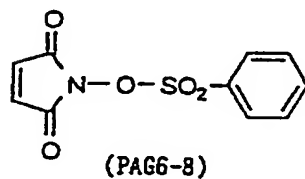
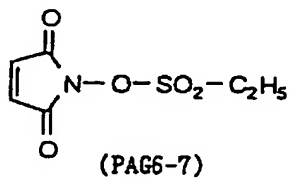
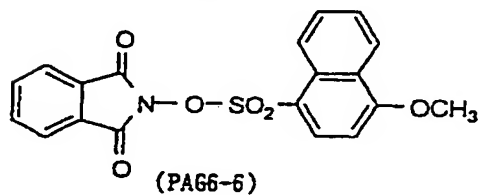
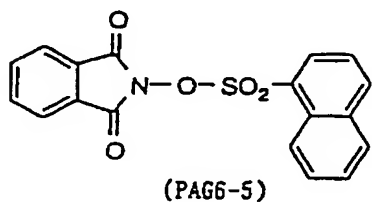
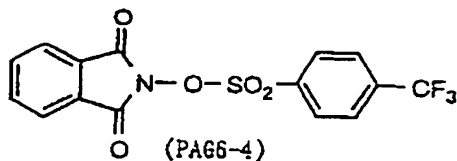
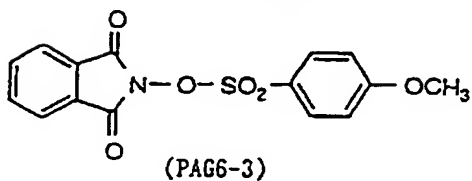
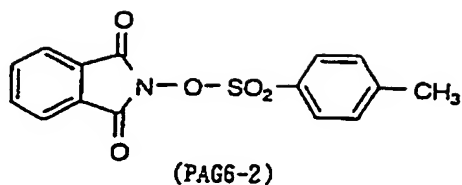
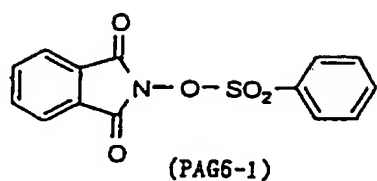
(PAG5-14)



(PAG5-15)

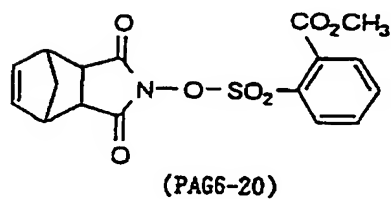
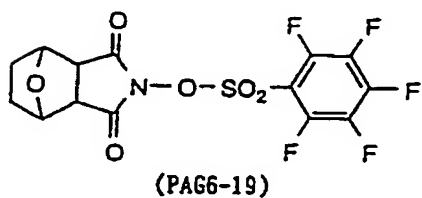
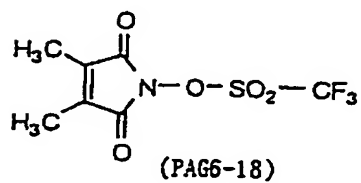
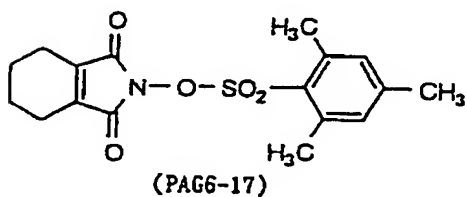
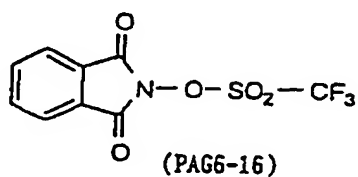
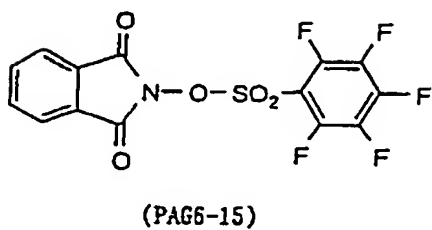
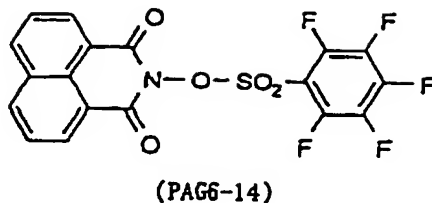
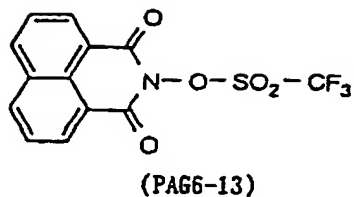
【0119】

【化49】



【0120】

## 【化50】

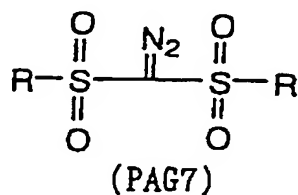


## 【0121】

<A-4>: 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

## 【0122】

## 【化51】



## 【0123】

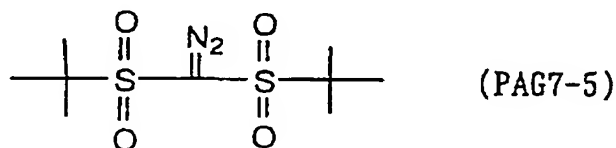
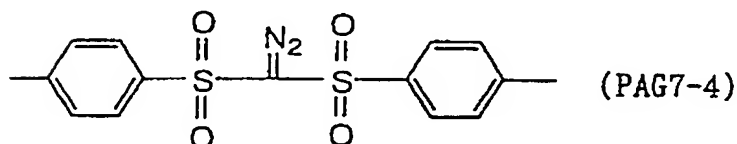
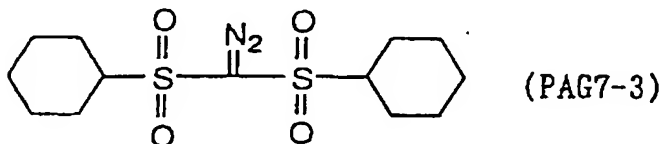
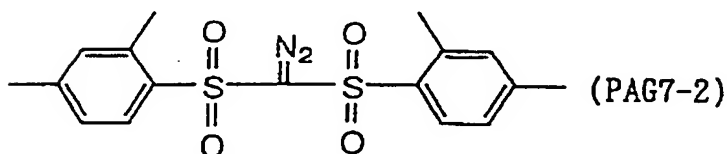
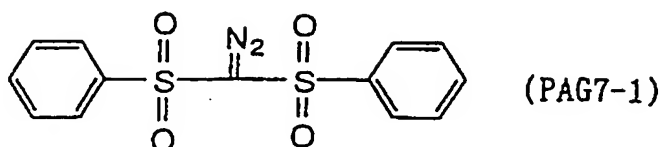
式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいア

リール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

【化52】



【0125】

本発明において、上記光酸発生剤 (B) の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0.001～40 質量% の範囲で用いられ、好ましくは 0.01～20 質量%、更に好ましくは 0.1～10 質量% の範囲で使用される。

【0126】

(C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤  
本発明のポジ型レジスト組成物は、更に、(C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤 (フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪

素原子の両方を含有する界面活性剤)、及びノニオン系界面活性剤の内の少なくとも1種類を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記(C)界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらのフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0127】

また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオ

口脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は 2 元共重合体ばかりでなく、異なる 2 種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる 2 種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した 3 元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0128】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等を挙げることができる。

#### 【0129】

(C) 界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

#### 【0130】

##### (D) 有機塩基性化合物

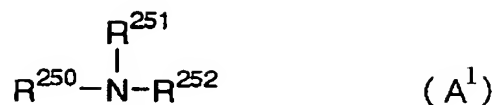
本発明のポジ型レジスト組成物は、さらに有機塩基性化合物を含有することが好ましい。本発明で用いる有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物が好ましい。

特に、下記(A<sup>1</sup>)～(E<sup>1</sup>)の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましく用いられる。

この有機塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくできるという効果を有する。

#### 【0131】

## 【化 5 3】

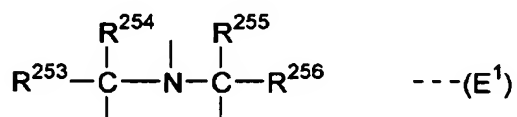


## 【0 1 3 2】

ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ および $\text{R}^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアミノアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基または炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0 1 3 3】

## 【化 5 4】



## 【0 1 3 4】

(式中、 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ および $\text{R}^{256}$ は、同一または異なり、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

## 【0 1 3 5】

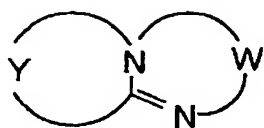
更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する塩基性含窒素化合物である。

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。



【0136】

【化55】



(VI)

【0137】

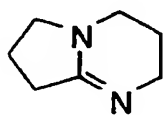
式 (VI) 中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

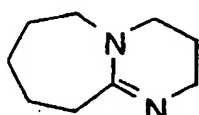
更に、一般式 (VI) で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0138】

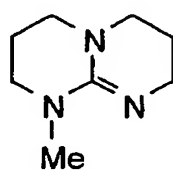
【化56】



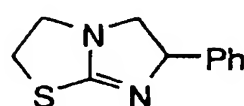
(VI-1)



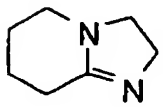
(VI-2)



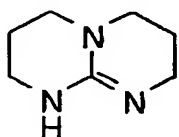
(VI-3)



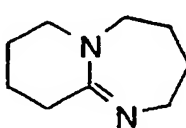
(VI-4)



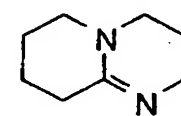
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

【0139】

上記の中でも、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン、

1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0140】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。

好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0141】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン

、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### 【0142】

有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。

#### 【0143】

次に、溶剤について説明する。本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる好ましい溶剤としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。

これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶剤の選択は、本発明のポジ型レジスト組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。また、溶剤に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

#### 【0144】

さらに本発明のポジ型レジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

## 【0145】

上記ポジ型レジスト組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し固形分濃度として、3～40質量%溶解することが好ましい。より好ましくは5～30質量%、更に好ましくは7～20質量%である。

## 【0146】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は異物等を除去する目的で、溶剤で溶液として調製した後、通常たとえば口径0.05～0.2  $\mu\text{m}$ 程度のフィルターでろ過することによって用いることが好ましい。

## 【0147】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、架橋剤、光塩基発生剤、熱塩基発生剤、分光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物、露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)、等を含むことができる。

## 【0148】

本発明のポジ型レジスト組成物に使用できる酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば、特開平5-134415号、特開平6-51519号などに記載の低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることができる。

## 【0149】

本発明のポジ型レジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

## 【0150】

本発明で使用できる現像液に対する溶解性を促進させる化合物としては、例えば、特開平4-134345号、特開平4-217251号、特開平7-181680号、特開平8-211597号、米国特許5688628号、同5972559号等記載のポリヒドロキシ化合物が挙げられ、1,1-ビス(4-ヒドロ

キシフェニル) シクロヘキサン、4, 4-( $\alpha$ -メチルベンジリデン) ビスフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル) ブタン、パラ[ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等の芳香属ポリヒドロキシ化合物が好適に用いられる。

また、サリチル酸、ジフェノール酸、フェノールフタレインなどの有機酸類も用いることができるし、また、特開平5-181263号、同7-92680号記載のスルホンアミド化合物、特開平4-248554号、同5-181279号、同7-92679号記載のカルボン酸やカルボン酸無水物、及び特開平11-153869号記載のポリヒドロキシスチレン樹脂などのアルカリ可溶性樹脂も添加できる。

#### 【0151】

本発明で利用できる好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエン化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

#### 【0152】

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テト

ラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。

#### 【0153】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明のポジ型レジスト組成物を*i*線又は*g*線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、*p*，*p'*-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、*p*，*p'*-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9，10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、*N*-アセチル-*p*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、*N*-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、1，2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1，3-ジアザ-1，9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1，2-ナフトキノン、3，3'-カルボニル-ビス(5，7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波を低減できる。

#### 【0154】

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-

194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカルバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

#### 【0155】

熱塩基発生剤としては、例えば特開平5-158242号、同5-158239号、米国特許5576143号に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0156】

本発明のポジ型レジスト組成物は、好ましくは精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）、ガラス、セラミックス、金属等の基板上に予め塗設された第1層レジスト上に塗布する第2層レジストとして用いられる。本発明のポジ型レジスト組成物の層形成は、各成分を溶剤に溶解させ、得られた溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。

#### 【0157】

本発明に用いられる第2レジスト層の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物等を適当量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

## 【0158】

上記の第1層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトリソグレイストを使用してもよい。たとえば、フジフイルムオーリン社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。

## 【0159】

本発明のポジ型レジスト組成物を使用するには、先ず、基板上に第1レジスト層を形成する。この層の形成は、第1レジスト層に含有される化合物を、適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行われる。第1レジスト層の膜厚は、0.1～2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.2～1.5  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは0.25～1.2  $\mu\text{m}$ である。形成した微細パターンが倒れやすいという問題があり、やはり好ましくない。

## 【0160】

次いで、本発明のレジスト組成物を使用して第2レジスト層の形成を行うが、その前に、第1レジスト層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、150～250℃が好ましく、さらには170～240℃が好ましく、180～230℃が特に好ましい。この熱処理は、ホットプレートや熱オープン等の装置を用いて行うことができる。

また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、180～230℃の熱処理の場合で、10秒～1000秒の範囲に設定されることが好ましく、さらには20～600秒が好ましい。

## 【0161】

次いで、本発明のポジ型レジスト組成物を使用して第2レジスト層を第1レジスト層の上に形成させるが、上記の第1レジスト層の形成と同様に行うことができる。第2レジスト層の膜厚は、0.03～0.6  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.04～0.5  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは0.05～0.45  $\mu\text{m}$ である。

## 【0162】



得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行う。必要に応じてマスク合わせを行い、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

次いで、第2段階としてドライエッチングを行うが、この操作は上記レジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行われるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。酸素ガスに亜硫酸ガス等のガスを混合して用いることもできる。

### 【0163】

#### 【実施例】

以下、合成例、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

### 【0164】

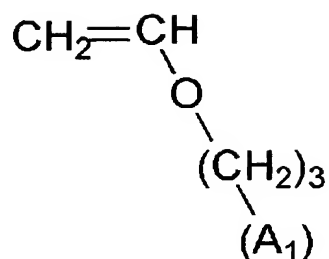
#### <単量体の合成例>

#### 合成例1 (モノマー (a) の合成)

Macromolecules 1995, 28, 8435-8437, J. Am. chem. Soc. 1990, 112, 1931に記載の方法に於いて、第一段のトリシラノール合成に於いて原料を相当するトリクロロシランに変更し、また、コーナーキャッピングするトリクロロシラン誘導体をビニルエーテル部位を含む相当化合物に変更して下記モノマー (a) を合成した。A<sub>1</sub>は、すべてのR<sub>1</sub>がイソプロピル基である一般式 (A) で表される基を意味する。

### 【0165】

【化 57】



【0166】

&lt;樹脂の合成例&gt;

合成例 1 (樹脂 (a-1) の合成)

上記モノマー (a) と無水マレイン酸の等モル混合物 25 g を乾燥 THF 120 g に加えた後、窒素気流下 65℃ に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬 (株) 製開始剤 V-65 を前記モノマーの総モル数の 10 mol% 加え、反応を開始させた。6 時間反応させた後、反応混合物を THF で 2 倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に、残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しづつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン/アセトン (8/2) にて洗浄した後、減圧乾燥してポリマーを得た。これを乾燥 THF に溶解し、等モルの t-ブトキシカリウムと反応させ、希塩酸で処理し、酢酸エチル中からヘキサンに沈殿させて樹脂 (a-1) を得た。得られた樹脂 (a-1) の分子量は GPC 測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で 6500 であった。

上記と同様な方法で樹脂 (a-7)、(a-10) を得た。

【0167】

合成例 2 (樹脂 (a-2) の合成)

モノマー (b) (モノマー (a) の A<sub>1</sub> を A<sub>2</sub> としたもの)、マレイン酸-γ-ブチル、γ-ブチルラクトンアクリレートのモル比 40/40/20 の混合物 25 g を乾燥 THF 120 g に溶解させ後、窒素気流下 65℃ に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬 (株) 製開始剤 V-65 を前記モノマーの総

モル数の 10 mol % を加え、反応を開始させた。6 時間反応させた後、反応混合物を THF で 2 倍に希釈し、大量のヘキサン中に投入し、白色固体を析出させた。次に、残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しずつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン／アセトン（8／2）にて洗浄した後、減圧乾燥して樹脂（a-2）を得た。樹脂（a-2）の重量平均分子量は、8200 であった。

同様にして樹脂（a-3）～（a-6）、（a-8）、（a-9）、（a-11）～（a-13）を合成した。

#### 【0168】

##### 合成例 3（比較樹脂（C）の合成）

トリメチルアリルシラン 10.4 g、無水マレイン酸 9.8 g、t-ブチルアクリレート 5.3 g 乾燥 THF 34 g に加えた後、窒素気流下 65℃ に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬（株）製開始剤 V-65 を前記モノマーの総モル数の 10 mol % 加え、反応を開始させた。6 時間反応させた後、反応混合物を THF で 2 倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に、残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しずつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン／アセトン（8／2）にて洗浄、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。得られた比較樹脂（C）の分子量は GPC 測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で 5600 であった。

#### 【0169】

##### 合成例 4（比較樹脂（D）の合成）

モノマー（a）及び t-ブチルメタクリレートのモル比 10／90 の混合物 25 g を用いて合成例 2 と同様の合成を行って比較樹脂（D）を得た。比較樹脂（D）の重量平均分子量は、8500 であった。

#### 【0170】

##### 実施例 1

##### （1）下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウェハに F H i - 0 2 8 D D レジスト (富士フイルムオーリン社製 i 線用レジスト) を東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用い塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚 0.55  $\mu$ m の均一膜を得た。

これをさらに 200℃、3分加熱し、膜厚 0.40  $\mu$ m の下層レジスト層を得た。

#### 【0171】

##### (2) 上層レジスト層の形成

成分 (A) : 樹脂 (a-1) 0.9 g

成分 (B) : (b-1) (下記) 0.05 g

更に有機塩基性化合物として、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン 0.005 g 及び界面活性剤としてメガファック F 176 (大日本インキ(株) 製) 0.001 g をメトキシプロピルアセテート 9 g に溶解し、得られた溶液を 0.1  $\mu$ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、本発明の第2レジスト組成物を調製した。

上記の下層レジスト層の上に、第2レジスト組成物を同様に塗布し、130℃、90秒加熱して、膜厚 0.20  $\mu$ m の上層レジスト層を得た。

#### 【0172】

こうして得られたウェハを I S I 社製 A r F エキシマステッパ 9300 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

その後、クリーンルーム内で 120℃、90秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液 (2.38%) で 60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た (上層パターン)。さらにプラズマシステム製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置 D E S - 245 R を用い、上記上層パターンを有するウェハをエッチング (ドライ現像) し、下層にパターン形成した。エッチングガスは酸素、圧力は 20 ミリトル、印加パワー 100 mW / c m<sup>2</sup> とした。形成されたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

#### 【0173】

下記の方法により、解像力、マスクリニアリティー、スカム、膜べり、SEM シュリンクについて評価した。

## 【0174】

## ＜解像力＞

マスクの  $0.14\ \mu\text{m}$  のライン／スペースが再現されときの露光量のと看、下層においてライン／スペースが分離解像する最小寸法で評価した。

## ＜マスクリニアリティー＞

日立社製測長走査型電子顕微鏡（SEM）：S-9260 を使用して、加速電圧  $300\ \text{V}$ 、電流値  $5\ \text{pA}$  の条件で、ピッチ  $300\ \text{nm}$  に於けるマスクサイズ、 $170\ \text{nm}$ 、 $175\ \text{nm}$ 、 $180\ \text{nm}$ 、 $190\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$  それぞれにて得られたライン／スペースパターンの線幅（CD）を測定した。結果を図1に示す。図中の折れ線の直線性が高いほど好ましい。

## ＜スカム＞

得られた上層パターンの断面を下層パターンを形成する前に別途、日立社製走査型電子顕微鏡（SEM）：4300 にて観察し、現像残渣（スカム）の残り具合を評価し、残渣が観察されなかったものを○、かなり観察されたものを×、その中間を△とした。

## ＜膜べり＞

得られた上層パターンの断面を下層パターンを形成する前に別途、日立社製走査型電子顕微鏡（SEM）：4300 にて観察し、膜厚を測定し、現像前の断面 SEM 像と比較して膜厚が  $98\%$  以上のものを○、 $98\%$  未満  $95\%$  以上のものを△、 $95\%$  未満のものを×とした。

## ＜SEM シュリンク＞

マスクの  $0.14\ \mu\text{m}$  のライン／スペースが再現される露光量にて作成した  $0.14\ \mu\text{m}$  のライン／スペース上層パターンを下層パターンを形成する前に別途測定した。日立社製測長走査型電子顕微鏡（SEM）：S-8840 を用い、加速電圧  $800\ \text{V}$ 、電流値  $8\ \text{pA}$  の条件で標準の方法で同一箇所を  $10$  秒間毎に測長を繰り返し行い、1 回目の測定と 20 回目の測定の差が初期ライン幅の  $5\%$  未満のものを○、初期ライン幅の  $5\%$  以上のものを×とした。

解像力、スカム、膜べり、SEM シュリンクの評価結果を表2に示す。

## 【0175】

## 実施例 2 ～ 13

実施例 1 の樹脂、光酸発生剤、界面活性剤、有機塩基性化合物、溶剤の代わりに、表 1 に記載の樹脂、光酸発生剤、界面活性剤、有機塩基性化合物、溶剤を実施例 1 と同量用い、本発明の第 2 レジスト組成物を調製した。ここで用いた光酸発生剤、界面活性剤、有機塩基性化合物、溶剤を以下に示す。実施例 1 と同様にして塗布、露光、現像、エッチング処理を行い、さらに実施例 1 と同様にして、解像力、マスキリニアリティー、スカム、膜べり、SEM シュリンクについて評価した。解像力、スカム、膜べり、SEM シュリンクの結果を表 2 に示す。マスキリニアリティーの結果を図 1 に示す。

【0176】

【表 1】

実施例	樹脂	光酸 発生剤	界面 活性剤	有機塩基性 化合物	溶剤
1	(a-1)	b-1	W-1	d-1	S-1
2	(a-2)	b-2	W-2	d-2	S-1
3	(a-3)	b-3	W-3	d-1	S-1
4	(a-4)	b-4	W-1	d-3	S-1
5	(a-5)	b-2	W-2	d-2	S-1
6	(a-6)	b-2	W-1	d-2	S-1/S-2=70/30
7	(a-7)	b-1	W-2	d-1	S-1/S-2=50/50
8	(a-8)	b-4	W-1	d-1	S-1/S-2=80/20
9	(a-9)	b-2	W-2	d-3	S-1
10	(a-10)	b-1	W-3	d-2	S-1
11	(a-11)	b-3	W-2	d-2	S-1
12	(a-12)	b-2	W-1	d-2	S-1
13	(a-13)	b-1	W-1	d-1	S-1
比較例	樹脂	光酸 発生剤	界面 活性剤	有機塩基性 化合物	溶剤
1	比較樹脂(C)	b-1	W-1	d-1	S-1
2	比較樹脂(D)	b-1	W-1	d-1	S-1

【0177】

表 1 に於いて、

光酸発生剤としては、

(b-1) : トリフェニルスルホニウム-トリフルオロメタンスルホネート

(b-2) : トリ (t-ブチルフェニル) スルホニウム-パーフルオロブタンスルホネート

(b-3) : ジフェニル- (2, 4, 6-トリメチル) フェニルスルホニウム-パーフルオロオクタンスルホネート

(b-4) : トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルスルホネート

を表す。

#### 【0178】

界面活性剤としては、

フッ素系界面活性剤 (W-1) : メガファック F176 (大日本インキ (株) 製)

フッ素/シリコン系界面活性剤 (W-2) : メガファック R08 (大日本インキ (株) 製)

シリコン系界面活性剤 (W-3) : ポリシロキサンポリマー KP341 (信越化学 (株) 製)

を表す。

#### 【0179】

有機塩基性化合物としては、

(d-1) : 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

(d-2) : 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

(d-3) : 2-フェニルベンズイミダゾール

を表す。

#### 【0180】

溶剤としては、

(s-1) : メトキシプロピルアセテート

(s-2) : 2-メトキシプロパノール

を表す。

尚、表1における溶剤2種使用における比率は質量比である。

#### 【0181】

比較例1

実施例1の組成物において、樹脂(a-1)の代わりに比較樹脂(C)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして第2レジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像、エッチング処理し、実施例1と同様の評価を行った。解像力、スカム、



膜べり、SEMシュリンクの結果を表2に示す。マスクリニアリティーの結果を図1に示す。

### 【0182】

#### 比較例2

実施例1の組成物において、樹脂(a-1)の代わりに比較樹脂(D)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして第2レジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像、エッチング処理し、実施例1と同様に解像力、スカム、膜べり、SEMシュリンクを評価した。結果を表2に示す。

### 【0183】

【表2】

	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	スカム	膜べり	SEM シュリンク
実施例1	0.110	○	○	○
実施例2	0.110	○	○	○
実施例3	0.105	○	○	○
実施例4	0.110	○	○	○
実施例5	0.105	○	○	○
実施例6	0.105	○	○	○
実施例7	0.105	○	○	○
実施例8	0.105	○	○	○
実施例9	0.105	○	○	○
実施例10	0.105	○	○	○
実施例11	0.110	○	○	○
実施例12	0.105	○	○	○
実施例13	0.105	○	○	○
比較例1	0.140	○	○	×
比較例2	0.125	×	×	○

### 【0184】

実施例 1 ～ 13 と比較例 1 ～ 2 の評価結果から、本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例に比べて、解像力、マスキリニアリティー、スカム、膜べり、SEM シュリンクに優れていることが明らかである。

#### 【0185】

##### 【発明の効果】

本発明により、解像力、マスキリニアリティー、スカム、膜べり、SEM シュリンクに優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

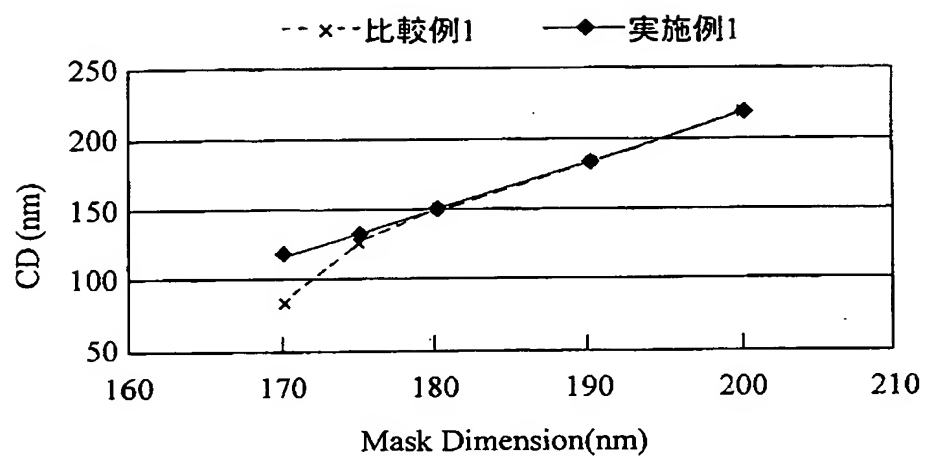
##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

実施例 1 及び比較例 1 に於けるポジ型レジスト組成物のマスキリニアリティーの評価結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、A r F や K r F を光源とする遠紫外線領域の露光に対応し得、解像力、マスキリニアリティー、スカム、膜べり、S E M シュリンクに優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定構造の、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 7 3 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社